Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von Argyrodit, Ag_8GeS_6, und verwandten Verbindungen in den Systemen $Ag_2X - MX_2 - AgY$ (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I)

Alois Nagel

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535722_0053

Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von Argyrodit, Ag_8GeS_6, und verwandten Verbindungen in den Systemen $Ag_2X - MX_2 - AgY$ (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Alois Nagel
aus Roggenburg

München 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.-J. Range

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1979

Meinen Eltern

Alles läßt mehr oder weniger mit sich handeln; aber die Natur versteht gar keinen Spaß, sie ist immer wahr, immer ernst, immer streng, sie hat immer recht, und die Fehler und Irrtümer sind immer des Menschen.

J. W. von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde im April 1974 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München begonnen und im April 1979 am Institut für Chemie der Universität Regensburg beendet.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. K.-J. Range. Ihm danke ich für Diskussionen und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Für die Mithilfe bei der Durchführung von kalorimetrischen Messungen und Analysen danke ich Dieter Schepp und Helmut Fischer.

Danken möchte ich auch meinen Freunden, vor allem Fritz Ketterl, für Ratschläge und Aufmunterungen, die zur Fertigstellung der Arbeit wesentlich beitrugen.

Dem Rechenzentrum der Universität Regensburg danke ich für die Benutzererlaubnis der Rechenanlage Telefunken TR-440.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Zusammenfassung	.....	1
A	Einleitung und Problemstellung	7
B	Synthesen und Kristallzüchtungsversuche für Argyrodit(Ag_8GeS_6)	10
B 1.	Allgemeines zur Argyroditsynthese	10
B 2.	Geochemie des Germaniums und dessen Anreicherung in Mineralien	12
B 3.	Fällungsreaktionen zur Darstellung von Ag_8GeS_6 ..	16
B 3.1.	Allgemeines	16
B 3.2.	Untersuchte Fällungsreaktionen	18
B 3.2.1.	Fällung aus Natriumthiogermanatlösungen	18
B 3.2.2.	Fällung aus Natriumthiogermanatlösungen in Gegenwart von Komplexbildnern	19
B 3.2.3.	Fällung aus Natriumoxogermanatlösungen mit Schwefelwasserstoff	20
B 3.3.	Diskussion der Ergebnisse	20
B 3.4.	Kristallzüchtungsversuche	24
B 4.	Hydrothermalsynthese	26
B 4.1.	Allgemeines	26
B 4.2.	Übersicht über die Hydrothermalexperimente im System Ag, Ge, S und HCl	27
B 4.3.	β^{VI} - Ag_8GeS_6	30
B 4.4.	Triklines Ag_8GeS_6	35
B 4.5.	Bildung und Eigenschaften einer quaternären Phase	37
B 4.6.	Das Verhalten der Elemente Ag, Ge und S unter hydrothermalen Bedingungen	42

		Seite
C	Das Phasensystem $Ag_2S - GeS_2$	44
C 1.	Allgemeines	44
C 2.	Untersuchung des pseudobinären Systems	45
C 3.	Die Verbindung Ag_2GeS_3	46
C 3.1.	Analyse und Dichtebestimmung	46
C 3.2.	Beschreibung des Reaktionsablaufs und der Eigenschaften von Ag_2GeS_3	47
C 3.3.	Strukturbestimmung	49
C 3.4.	Diskussion von Struktur und Eigenschaften der Verbindung Ag_2GeS_3	55
C 3.5.	Versuche zur Einkristallzüchtung von Ag_2GeS_3	63
D	Das System $Ag_2S - MS_2 - AgX$ (mit M = Si, Ge, Sn; X = Cl, Br, I)	65
D 1.	Allgemeines	65
D 2.	Die Verbindung Ag_7GeS_5I	65
D 2.1.	Strukturbestimmung	65
D 2.2.	Strukturbeschreibung	71
D 2.2.1.	Das Tetraedergerüst	71
D 2.2.2.	Die Verteilung der Kationen	72
D 3.	Weitere Ag_7MS_5X-Verbindungen	81
E	Diskussion von Struktur und Eigenschaften der Argyroditstrukturfamilie	83
E 1.	Allgemeines zum Aufbau dichter Strukturen	83
E 2.	Das Strukturprinzip des Anionengerüsts	86
E 3.	Die Kationenverteilung	98
E 4.	Phasenumwandlungen und Symmetriebeziehungen	103

		Seite
E 5.	Kalorimetrische Untersuchungen	110
E 5.1.	Messung der spezifischen Wärmen	110
E 5.2.	Messung der Umwandlungsenthalpien	121
E 5.3.	Diskussion der Meßergebnisse	121
E 5.3.1.	Spezifische Wärmen	121
E 5.3.2.	Umwandlungsenthalpien	125
F	Experimentelles	127
F 1.	Darstellung der Verbindungen	127
F 1.1.	Hochtemperatursynthese von Ag_8MX_6	127
F 1.2.	Hydrothermalsynthese	128
F 2.	Röntgenographische und rechnerische Methoden zur Bestimmung von Kristallstrukturen	131
F 2.1.	Pulvertechnik	131
F 2.2.	Indizierung und Bestimmung der Gitterkonstanten	131
F 2.3.	Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	132
F 2.4.	Bestimmung der relativen Reflexintensitäten	133
F 2.5.	Strukturbestimmung	134
F 2.6.	Verfeinerung der Strukturparameter	136
G	Tabellen	138
H	Literaturverzeichnis	161

Zusammenfassung

Struktur und Eigenschaften des Argyrodits, Ag_8GeS_6, waren bei Beginn dieser Arbeit noch weitgehend ungeklärt. Argyrodit kommt in zwei Modifikationen vor, die sich bei 223 °C reversibel ineinander umwandeln.
Die Darstellung von Argyrodit erfolgte bisher stets bei hohen Temperaturen, d. h. im Bereich der Hochtemperatur-Phase. Wegen der im Abkühlintervall liegenden Phasenumwandlung kann es jedoch zu Verwachsung und Verzwilligung von Domänen der niedrigersymmetrischen Tieftemperatur-Modifikation kommen, oder es können, wenn der Abkühlvorgang zu schnell durchgeführt wird, Domänen der hochsymmetrischen Hochtemperatur-Modifikation eingefroren werden. Die Phasenumwandlung bei 223 °C konnte also die Qualität der Kristalle der Tieftemperatur-Modifikation des Argyrodits entscheidend beeinflussen. Deshalb war es für die Strukturaufklärung der Tieftemperatur-Phase des Argyrodits wesentlich, die Kristallsynthese unterhalb der Umwandlungstemperatur durchzuführen, was aber wegen der relativ reaktionsträgen Elemente Silber und Germanium durch Feststoffsynthese nicht möglich war.

Durch Hydrothermalsynthese gelang die Darstellung des Argyrodits aus den Elementen bei 200 °C, wobei konz. Salzsäure als Lösungsmittel verwendet wurde. Die erhaltenen Kristalle waren allerdings für eine vollständige Strukturaufklärung der Tieftemperatur-Phase wegen starker Verwachsungen ebenfalls ungeeignet, jedoch konnte aus Pulverdiagrammen eine neue Tieftemperatur-Modifikation des Argyrodits abgeleitet werden und wesentliche Strukturelemente (GeS_6-Teilgitter) festgelegt werden. Diese Modifi-

kation konnte auch durch Fällung aus einer Na-Thiogermanatlösung mit einer $AgNO_3$-Lösung erhalten werden.

Im pseudobinären Phasensystem Ag_2S-GeS_2 wurde Argyrodit nach thermoanalytischen Untersuchungen von Gorochov für das einzig existierende Silberthiogermanat gehalten. Die Untersuchungsmethode ließ jedoch Zweifel über diese Aussage aufkommen, weshalb dieses System nochmals gründlich untersucht wurde. Bei den eigenen Experimenten wurden aber andere Ausgangsverbindungen gewählt: anstelle der reaktionsträgen Elemente wurden die reaktiveren binären Sulfide Ag_2S und GeS_2 in verschiedenen Molverhältnissen zur Reaktion gebracht und der Reaktionsablauf durch röntgenographische Untersuchungen der jeweiligen Reaktionsprodukte in kleinen Temperaturintervallen kontrolliert. Auf diese Weise konnte ein neues Silberthiogermanat, Ag_2GeS_3, isoliert werden.

Ag_2GeS_3 kristallisiert in einer orthorhombischen Variante der Wurtzitstruktur mit geordneter Verteilung der Kationen über die Hälfte der Tetraederlücken einer schwach verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die kristallographischen Daten wurden aus Guinier-Pulverdiagrammen ermittelt und sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Wegen der thermischen Zersetzung der Verbindung Ag_2GeS_3 oberhalb von 300 ^{o}C, wurde versucht bei relativ tiefen Temperaturen Einkristalle durch Umsetzung von Ag_2GeS_3 in einer Salzschmelze zu erhalten. Dabei wurde ein eutektisches Gemisch aus AgI und AgCl als Salzschmelze gewählt. Bei diesem Kristall-

Tab. I: Kristallographische Daten von Ag_2GeS_3

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$
Gitterkonstanten	a = 1179.1 (5) pm
	b = 707.9 (3) pm
	c = 634.4 (3) pm
Formeleinheiten/EZ	Z = 4
Dichte (röntg.)	4.82 g · cm^{-3}
Dichte (exp.)	4.89 g · cm^{-3}

Besetzte Punktlagen:

Atom	x	y	z	$U_{isotrop}$
8 Ag in 8 b	0.152	0.846	-0.027	0.041
4 Ge in 4 a	0	0.405	-0.048	0.006
8 S(1) in 8 b	0.142	0.806	0.404	0.055
4 S(2) in 4 a	0	0.319	0.311	0.036

züchtungsexperiment, durchgeführt bei 280 °C, konnten jedoch keine Einkristalle von Ag_2GeS_3 erhalten werden, vielmehr entstand bei diesem Versuch eine neue Verbindung: Ag_7GeS_5I. Sie war durch Reaktion von Ag_2GeS_3 mit AgI entstanden. Durch Tempern bei 350 °C ließen sich leicht Einkristalle dieser Verbindung erhalten. Die Kristallstrukturbestimmung von Ag_7GeS_5I führte zu den in Tabelle II wiedergegebenen kristallographischen Daten.

Tab. II: Kristallographische Daten von Ag_7GeS_5I

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
Gitterkonstante	a = 1072.2 (7) pm
Formeleinheiten/EZ	Z = 4
Dichte (röntg.)	6.01 g · cm^{-3}
Dichte (exp.)	5.95 g · cm^{-3}

Besetzte Punktlagen:

4 I	in 4 a		
4 S(1)	in 4 c		
16 S(2)	in 16 e,	mit	x = 0.6195(38)
4 Ge	in 4 b		
12.3(5) Ag(1)	in 48 h,	mit	x = 0.2347(25); z = 0.0233(10)
6.2(7) Ag(2)	in 48 h,	mit	x = 0.2095(48); z = 0.0255(29)
5.4(6) Ag(3)	in 48 h,	mit	x = 0.1747(97); z = 0.0094(66)
1.3(4) Ag(4)	in 24 f,	mit	x = 0.283(18)
1.0(7) Ag(5)	in 48 h,	mit	x = 0.598(23); z = 0.255(25)
1.7(6) Ag(6)	in 48 h,	mit	x = 0.384(23); z = 0.309(30)

R = 0.072

Nach den Ergebnissen der Strukturbestimmung ist Ag_7GeS_5I ein Vertreter der Argyroditfamilie und als $Ag_7(GeS_4)SI$ zu formulieren. Die Anionen spannen ein dreidimensionales Gerüst aus Frank-Kasper-Polyedern auf, die so miteinander verknüpft sind,

daß jedes Atom eines Polyeders ein anderes Frank-Kasper-Polyeder zentriert. Ihre Anordnung entspricht der der Metallatome in einer kubischen Laves-Phase. Das so gebildete Gitter enthält nur Tetraederlücken, sowohl reguläre als auch verzerrte. Germanium ist tetraedrisch von 4 Schwefelatomen umgeben und bildet isolierte GeS_4-Tetraeder, die Silberionen sind statistisch über Tetraederlücken verteilt, die aus Schwefel- und Jodatomen gebildet werden. Damit schließt sich die Kristallstruktur von Ag_7GeS_5I eng an die der Verbindungen Ag_8MX_6 (mit M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te) an. Ag_7GeS_5I konnte auch durch direkte Umsetzung eines Gemenges der binären Komponenten 3 Ag_2S, GeS_2 und AgI erhalten werden. Nach dem gleichen Verfahren gelang auch die Darstellung weiterer isotyper Verbindungen Ag_7MS_5X (mit M = Si, Ge, Sn; X = Br, I), die alle kubisch flächenzentriert sind (Tab. III).

Tab. III: Gitterkonstanten der Ag_7MS_5X-Verbindungen

Verbindung	Gitterkonstanten in pm
Ag_7SiS_5I	a = 1072.0(9)
Ag_7SnS_5I	a = 1082.3(4)
Ag_7SiS_5Br	a = 1058.8(7)
Ag_7GeS_5Br	a = 1065.6(4)
Ag_7SnS_5Br	a = 1077.8(3)

Zum besseren Verständnis der polymorphen Umwandlungen, wie sie die Ag_8MX_6-Verbindungen der Argyroditfamilie zeigen, wurden differentialkalorimetrische Messungen an dieser Verbindungsklasse durchgeführt. Es wurden die spezifischen Wärmen - in Abhängigkeit von der Temperatur - sowie die Umwandlungsenthalpien bestimmt. Dabei konnten Einflüsse der strukturellen Fehlordnung des Kationenteilgitters auf die Werte der spezifischen Wärmen festgestellt werden.

A Einleitung und Problemstellung

Dem Bergmännischen Verein zu Freiberg i. Sachsen konnte A. Weisbach[1] am 1. Oktober 1885 eine erfreuliche Mitteilung machen: Auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg war ein neues Mineral unter den geschütteten Silbererzen entdeckt worden. A. Weisbach charakterisierte als erster kristallographisch dieses Mineral, das er Argyrodit nannte.

Nach sorgfältigen Analysen entdeckte C. Winkler[2,3] in diesem Mineral ein neues Element: das Germanium. Die Stöchiometrie des Minerals - Ag_8GeS_6 - wurde für eigenartig gehalten und fand bis heute in der Mineralogie kein Analogon. So äußerte sich C. Winkler[3] 1886: "Nicht unmöglich erscheint es aber, daß sich unter den Sauerstoffsalzen der verwandten Elemente (Anmerkung: des Germaniums), also unter den titan- und kieselsauren Salzen, entsprechend zusammengesetzte und dann wohl auch isomorphe Verbindungen werden ausfindig machen lassen."

Die Hoffnung von C. Winkler erfüllte sich nicht. Zahlreiche Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften des Argyrodits[4-8] sowie des später in den bolivianischen Anden gefundenen analogen Canfieldits[9] - $Ag_8(Ge,Sn)S_6$ - folgten. Wesentliche Erkenntnisse zum strukturellen Aufbau und damit auch zur Klärung der eigenartigen Stöchiometrie wurden jedoch nicht gewonnen, was sicherlich zum Teil an den technisch unzureichenden Untersuchungsmethoden lag.

Das Interesse an kationenreichen Chalkogeniden, besonders wegen des zu erwartenden hohen Ionenleitvermögens, gab dann den Anlaß zu weiteren Untersuchungen[10-12] am Argyrodit und den analogen synthetischen Produkten Ag_8MX_6 (M=Si,Ge,Sn; X=S,Se,Te),

die erstmals von H. Hahn[13] hergestellt wurden. O. Gorochov[12] stellte beim Argyrodit und den analogen Thiosalzen je eine allotrope Umwandlung fest, während die entsprechenden ternären Selenide bzw. Telluride zu Polymorphie neigen.

Neben der Stöchiometrie fallen noch weitere bemerkenswerte Eigenschaften der Ag_8MX_6-Verbindungen auf: Sie zeigen eine hohe Raumerfüllung, die auch die erstaunliche Druckstabilität[14,15] erklärt: bis zu einem Druck von 45 kbar, bei 450 °C, bleibt die Struktur erhalten, danach treten komplizierte Zersetzungsreaktionen auf.

Ternäre Silberchalkogenide, die sich von der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur ableiten, gehen dagegen schon bei etwa 20 kbar in höher koordinierte Phasen über[16].

Erstaunlich ist auch die chemische Beständigkeit gegenüber nichtoxidierenden Säuren, wenn man die feuchtigkeitsempfindlichen binären Siliciumchalkogenide betrachtet.

Von der Strukturaufklärung des Argyrodits bzw. der analogen Verbindungen erhoffte man sich Erklärungen für diese Eigenschaften sowie für die eigenartige Stöchiometrie. Über den strukturellen Aufbau silberreicher ternärer Chalkogenide, die sich nicht von der Zinkblende- bzw. Wurtzitstruktur, also formal von dichtesten Kugelpackungen der Anionen, ableiten lassen, war wenig bekannt. Die Röntgenstrukturanalyse des Argyrodits (auch für das im Labor synthetisierte Produkt wird der Name des Minerals verwendet) sowie der analogen Verbindungen Ag_8MX_6 bereitete erhebliche Schwierigkeiten[17,18], hauptsächlich wegen der schwer zu lokalisierenden Silberionen.

Bei einer Durchsicht der Literatur fällt auf, daß die Kristallzüchtung des Argyrodits stets bei hohen Temperaturen durchge-

führt wurde (durch Tempern bei 750 °C), was bedeutete, daß die bei Zimmertemperatur untersuchten Kristalle der N.T.-Phase*) nach beendeter Kristallsynthese noch die Umwandlung (H.T.-Phase**) ⟶ N.T.-Phase, 223 °C) durchliefen. Diese Umwandlung könnte entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Einkristalle der N.T.-Phase haben und somit die Strukturaufklärung erschweren bzw. verhindern.

Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst geeignete Synthesewege für die Züchtung von Einkristallen der N.T.-Phase des Argyrodits zu finden, um dann eine Strukturaufklärung zu ermöglichen. Außerdem sollte durch eine gründliche Untersuchung des pseudobinären Phasensystems Ag_2S-GeS_2 die Frage nach weiteren isolierbaren Silberthiogermanaten - neben dem bekannten Argyrodit - geklärt werden. Schließlich sollten kalorimetrische Messungen am Argyrodit und den analogen Verbindungen Ag_8MX_6 zur Klärung der Polymorphie dieser Verbindungsklasse beitragen.

---

*) N.T.-Phase = Normaltemperaturphase

**) H.T.-Phase = Hochtemperaturphase

B Synthesen und Kristallzüchtungsversuche für Argyrodit (Ag_8GeS_6)

B 1. Allgemeines zur Argyroditsynthese

Die Züchtung von Argyroditkristallen der N.T.-Phase erfolgte nach Literaturangaben[12,18] durch zweiwöchiges Tempern bei 750 °C eines aus den Elementen bei 950 °C synthetisierten mikrokristallinen Präparats. Nach Beendigung des Temperns wurde relativ schnell - innerhalb von 10 Minuten - auf Zimmertemperatur abgekühlt. Einzelheiten zur Versuchsdurchführung sind unter F 1.1 nachzulesen.

Aus dem Phasendiagramm (Abbildung 1) ist ersichtlich, daß im Temperaturbereich, in dem die Temperung erfolgte, die γ-Phase (H.T.-Phase, kubisch-flächenzentriert) stabil ist, die den strukturell fehlgeordneten Verbindungen, wie z. B. α-Ag_2S, zugeordnet werden kann. Bei Legierungen, z. B. Cu_3Au, die zum Teil ähnliches Verhalten wie die strukturell fehlgeordneten Verbindungen zeigen, konnte nachgewiesen werden[19], daß bei schnellem Abkühlen die Umwandlung von der H.T.-Modifikation in die N.T.-Modifikation unvollständig verlaufen kann.
Die Umwandlungstemperatur des Argyrodits (N.T.-Phase/H.T.-Phase) liegt bei 223 °C und unterhalb dieser Temperatur lassen sich durch Tempern keine Einkristalle erhalten. Die pseudokubische Metrik der N.T.-Phase macht es wahrscheinlich, daß bei der Umwandlung wesentliche Strukturelemente der H.T.-Phase (Anionengitter) erhalten bleiben. Nach der beschriebenen Darstellungsweise der N.T.-Ag_8GeS_6-Kristalle ist es gut vorstellbar, daß Domänen ungeordneter Ag-Kationen (aus der H.T.-Phase) im sonst

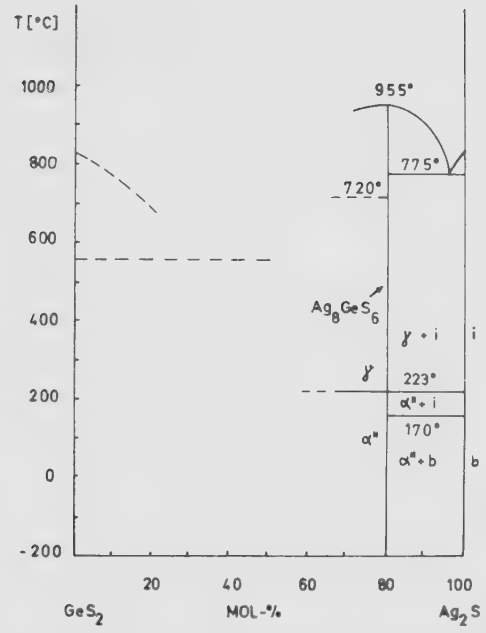


Abb. 1: Phasendiagramm des pseudobinären Systems Ag_2S-GeS_2 nach Gorochov [12]

geordneten orthorhombischen Gitter der N.T.-Phase, mit statistisch verteilten orthorhombischen Domänen geordneter Ag-Kationen, vorliegen. Dadurch ist aber die Strukturaufklärung der N.T.-Phase des Argyrodits erschwert. Für eine neue Darstellungsmethode war deshalb wichtig, die Synthese so durchzuführen, daß die Reaktion

a) bei einer Temperatur unter 223 °C erfolgte und

b) Einkristalle bei dieser Reaktion erhalten werden konnten.

Da der Argyrodit bekanntermaßen in kristallisierter Form in der Natur gefunden wurde[1,4], konnten die geologischen Bildungsbedingungen des Minerals eventuell neue Erkenntnisse für die Laborsynthese liefern. Der für Mineralien außerordentlich hohe Germaniumgehalt des Argyrodits machte auch die Frage nach der Ursache für diese Elementanreicherung interessant.

B 2. Geochemie des Germaniums und dessen Anreicherung in Mineralien

Bis 1924 hielt man das Germanium für eines der seltensten chemischen Elemente. Manche Angaben über die Mengenverhältnisse der chemischen Elemente bezifferten seine Menge mit $n \cdot 10^{-11}$ bis $n \cdot 10^{-12}$ der Lithosphäre. Wegen seiner geraden und relativ niedrigen Ordnungszahl hatten V. M. Goldschmidt und C. Peters[20] eine bedeutend höhere Häufigkeit erwartet. Der Grund für die angenommene Seltenheit lag in den unzureichenden Methoden der quantitativen Germaniumbestimmung bei sehr niedriger Konzentration, denn Ge ist nur in drei Mineralien so stark angereichert, daß sein Gehalt in der Formel angegeben wird. Diese Mineralien sind:

Argyrodit bzw. Canfieldit, Germanit $Cu_3(Fe,Ge)S_4$ und Reniérit $(Cu,Fe)_3(Fe,Ge,Zn,Sn)(S,As)_4$.

Nur weitere 16 Mineralien enthalten mehr als 0,1% Germanium[21]. Die Methoden der quantitativen Spektralanalyse[22] erlaubten die Bestimmung kleinster Ge-Mengen. Nach V. M. Goldschmidt[20] kann der Ge-Gehalt in irdischen Silicatgesteinen auf 10^{-4}% der Lithosphäre geschätzt werden.

Zwei verschiedene Vorgänge führen zu einer Anreicherung des Germaniums in der Natur[20]:

1) Die Ansammlung des Germaniums in Steinkohlen, wahrscheinlich durch Adsorption und Reduktion des germaniumhaltigen, zirkulierenden Wassers. Der Ge-Gehalt der Steinkohle steigt bis zu 0,01% Ge.
2) Die chalkophilen Eigenschaften des Germaniums führen zur Anreicherung in der Natur.

Diese chalkophilen Eigenschaften des Germaniums treten bei tiefen Temperaturen viel stärker in Erscheinung,als etwa bei den Bildungstemperaturen magmatischer Sulfide. Besonders deutlich fällt dies auf bei Betrachtung des Ge-Gehalts der Zinkblenden in Abhängigkeit von den Bildungstemperaturen. Das gleiche gilt auch für die Anreicherung des Germaniums in Form der Sulfosalze. Die klassischen Vorkommen reicher Ge-Minerale - Argyrodit von Freiberg i. Sachsen und Colquechaca (Bolivien), Germanit von Tsumeb - sind typische Bildungen tiefer Temperaturen.

Die Genesis des Argyrodits ist von besonderem Interesse, da sie Anstöße zu einem neuen Syntheseweg im Labor geben sollte. Im folgenden wird hauptsächlich die umfangreiche Arbeit von F. Ahlfeld[23] zitiert, in der die Erzlagerstätten der tertiären Magmaprovinz der Zentralanden näher untersucht wurde.

Für Argyrodit/ Canfieldit gab es in der bolivianischen Zinnprovinz drei Fundorte: Colquechaca, Porco und Chocaya. Diese Fundstellen sind neben der Grube Himmelsfürst (bei Freiberg) die einzig bekannten Erzlagerstätten des Argyrodits.

Aufschluß über den Charakter der erzbringenden Lösungen und auf die Bildungstemperaturen der Mineralien kann, mit gewisser Vorsicht, die Ausscheidungsfolge der Mineralien geben.

Eine Übersicht über die Altersfolge der wichtigsten Minerale der bolivianischen Zinnprovinz gibt Tabelle 1. Dabei wird unterschieden zwischen:

a) intrusiven (plutonischen) Lagerstätten,

b) extrusiven (vulkanischen) Lagerstätten.

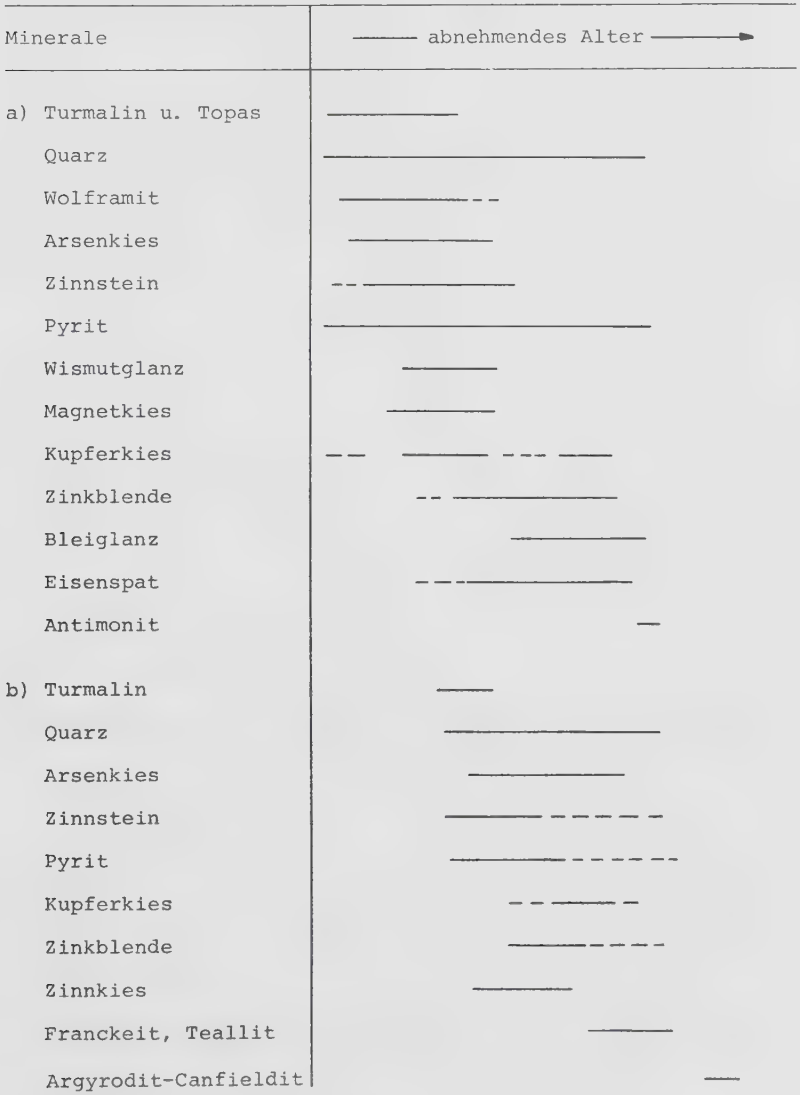
Über die bei Beginn der Erzausscheidung auf den zinnarmen bis zinnfreien Silbererzgängen herrschenden Temperaturen schreibt der Autor[23]:

"Das Einbrechen von Dyskrasit, als eines der ältesten Silbererze des Ganges Embudo-Gallofa,Colquechaca, weist seine Bildung auf eine Temperatur von ca. 250 °C hin. Die meisten edlen Silbererze, wie Pyrargyrit, Stephanit und Argyrodit sind sicher bei niedrigeren Temperaturen entstanden."

Neben dieser Angabe über die Bildungstemperatur des Minerals wird außerdem über den Charakter der erzbringenen Lösungen berichtet:

"Aus den nicht mehr hochtemperierten Lösungen, die, neben Blei- und Zinksilicaten und Stannaten, Schwefel- und Antimonverbindungen enthielten, wurden Quarz, Zinkblende, Bleiglanz und weiter die Sulfostannate(-germanate) ausgeschieden. Waren die

Tab. 1: Altersfolge der wichtigsten Mineralien der bolivianischen Zinnprovinz[23]



Schwefel-Antimonionen nicht in genügender Menge vorhanden, um das aus den Stannaten frei werdende Zinn zu binden, so mußte Zinndioxid in Form von Zinnerz entstehen und zwar in nadeliger Tracht, entsprechend der Temperatur der Lösungen und dem wahrscheinlich schwach sauren Charakter derselben."

Einer späteren Arbeit von F. Ahlfeld und H. Moritz[24] entsprechend, sind die Sulfostannate und Sulfogermanate der bolivianischen Zinnprovinz den oberflächennah gebildeten, hydrothermalen Lagerstätten zuzuordnen, wobei Argyrodit und Canfieldit die jüngsten der ascendenten Zinnerze sind.

Diese Erkenntnisse aus Geochemie und Mineralogie eröffneten neue Perspektiven zur Kristallsynthese bei Temperaturen, die mit Sicherheit deutlich unter den bisher beschriebenen Synthesetemperaturen liegen konnten, ja sogar knapp unter der Umwandlungstemperatur des Argyrodits (223 °C).

B 3. Fällungsreaktionen zur Darstellung von Ag_8GeS_6

B 3.1. Allgemeines

Bis zum Jahr 1930 waren außer den natürlich vorkommenden "Sulfogermanaten" keine weiteren Thiosalze des Germaniums bekannt.

R. Schwarz und H. Giese[25] gelang erstmals die Synthese kristalliner Alkalithiogermanate, deren Stöchiometrie mit

$M_6Ge_2S_7 \times 9H_2O$ (M = Na,K) angegeben wurde. Stöchiometrie und Struktur der Alkalithiogermanate sind jedoch erst durch die Arbeiten von B. Krebs et al.[26-28] restlos aufgeklärt worden, allerdings mit Hilfe der modernen Methoden der Röntgenstrukturanalyse.
Schwarz und Giese erhofften eine nähere Charakterisierung ihrer Alkalithiogermanate durch Fällung der schwerlöslichen Silbersalze zu erreichen. Bei der Fällung entstand jedoch nicht die erwartete Verbindung $Ag_6Ge_2S_7$, sondern ein Produkt der Zusammensetzung des natürlichen Argyrodits - nach den Ergebnissen der chemischen Analyse.
Später beschrieben noch Nanobashvili und Pudgaradske[29] die Fällung von Ag_8GeS_6 aus einer Thiogermanatlösung.

Die Fällungsprodukte waren in der Literatur nicht näher charakterisiert, so daß unklar war, ob sie in amorpher oder kristalliner Form anfielen. Zur näheren Charakterisierung der in der Literatur[25,29] genannten Fällungsprodukte und zwar hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und der kristallographischen Beschaffenheit, war zunächst die Reproduktion dieser Versuche vorgesehen. Weitere Versuche sollten Klarheit über die Darstellungsbedingungen für Argyrodit aus Thiogermanatlösungen unterschiedlicher Zusammensetzungen bringen. Die Indentifizierung der Fällungsprodukte erfolgte jeweils durch Guinier-Pulveraufnahmen.

B 3.2. Untersuchte Fällungsreaktionen

B 3.2.1. Fällung aus Natriumthiogermanatlösungen

Die Darstellung der Natriumthiogermanatlösung erfolgte nach R. Schwarz und H. Giese[25] durch Auflösen von GeS_2 in einer konzentrierten Na_2S-Lösung im Molverhältnis 1 : 2. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 10 bis 11 ein.

Bei Zimmertemperatur wurden dann $AgNO_3$-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen - 0.5 m, 0.1 m, 0.05 m und 0.01 m - zu den frisch hergestellten Thiogermanatlösungen gegeben. Die zugegebene Menge an $AgNO_3$-Lösung wurde so bemessen, daß sich jeweils ein äquivalentes Molverhältnis der Silber- und Natriumionen ergab. Die sofort ausfallenden schwarzen Niederschläge wurden, nachdem sie im Vakuum getrocknet waren, röntgenographisch untersucht.

Dabei stellte sich heraus, daß das Fällungsprodukt der 0.5 m $AgNO_3$-Lösung wenige diffuse Reflexe zeigte, die sich zunächst den stärksten Reflexintensitäten des synthetischen Agryrodits[12] (Tabelle 30, Abschnitt G) zuordnen ließen. Die übrigen Niederschläge waren röntgenamorph. Durch Tempern aller Niederschläge bei 250 °C (4 Wochen) konnten mikrokristalline Produkte erhalten werden, deren Röntgeninterferenzen mit einer unter B 4.3 beschriebenen, neuen Normaltemperaturmodifikation des Argyrodits (β^{VI}-Ag_8GeS_6) indentisch waren. Einkristalle waren nach dieser Methode keine entstanden.

Die von Nanobashvili und Pudgaradske[29] angegebene Fällung von Ag_8GeS_6 aus einer Na_8GeS_6-Lösung (Lösung aus GeS_2 und Na_2S im Molverhältnis 1 : 4) mit einer $AgNO_3$-Lösung konnte nicht reproduziert werden.

Aus einer nach B. Krebs[28] dargestellten 0.1 m Na_4GeS_4-Lösung wurde mit einer 0.1 m $AgNO_3$-Lösung ein schwarzes Fällungsprodukt erhalten, das als Ag_2S identifiziert werden konnte.

B 3.2.2. Fällung aus Natriumthiogermanatlösungen in Gegenwart von Komplexbildnern

Durch Komplexbildner für Ag-Ionen läßt sich die Konzentration an freien Ag-Ionen in Lösung stark herabsetzen. Komplexbildner (z. B. KCN, NH_3) können also auf die Fällungsprodukte, sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung als auch der kristallographischen Beschaffenheit, Einfluß nehmen. Dieser Einfluß sollte untersucht werden.

Eingesetzt wurden komplexierte $AgNO_3$-Lösungen. Die Konzentration der mit KCN komplexierten $AgNO_3$-Lösung entsprach einer 0.1 m $Ag(CN)_2^-$-Lösung (vernachlässigt ist bei der Konzentrationsangabe die Eigendissoziation des Komplexes). Die andere Lösung war einer 0.1 m $Ag(NH_3)_2^+$-Lösung, mit konz. Ammoniak im Überschuß, gleichzusetzen. Als Thiogermanatlösung wurde die unter B 3.2.1 genannte Lösung verwendet. Es wurde wieder soviel komplexierte Silbernitratlösung zugegeben, daß sich ein äquivalentes Molverhältnis von Silber und Natrium ergab.

Die mit konzentriertem Ammoniak komplexierte $AgNO_3$-Lösung ließ als Fällungsprodukt ausschließlich Ag_2S entstehen, während der Niederschlag der $Ag(CN)_2^-$-Lösung röntgenamorph war. Durch Tempern bei 200 °C konnte wieder die β^{VI}-Ag_8GeS_6-Modifikation nachgewiesen werden.

B 3.2.3. Fällung aus Natriumoxogermanatlösungen mit Schwefelwasserstoff

Häufig gelingt die Darstellung von Thiosalzen aus Oxosalzen durch Einleiten von H_2S. Es sollte experimentell geklärt werden, ob dies auch bei den Germanaten gelingt.
Zunächst wurde eine Natriumoxogermanatlösung durch Auflösen (1:4) von GeO_2 in Natronlauge dargestellt. Bei Zusatz von Ag-Ionen fallen aus dieser Lösung Ag-Oxogermanate unbekannter Stöchiometrie aus, die sich durch KCN-Zusatz wieder lösen. In diese stark basische Lösung aus Natriumoxogermanat, $AgNO_3$ und KCN wurde H_2S eingeleitet. Als Fällungsprodukt konnte jedoch nur Ag_2S identifiziert werden.

B 3.3. Diskussion der Ergebnisse

Nach den Untersuchungen von Krebs et al.[26-28] an Alkalithiogermanaten liegen in den wässrigen Lösungen dieser Thiosalze komplizierte und im Detail noch ungeklärte Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Thiogermanationen vor.

Danach sind auch die von Schwarz und Giese[25] beschriebenen festen "Thiopyrogermanate" $M_6Ge_2S_7$ als einheitliche Phasen nicht existent, sondern werden für Mischungen aus M_4GeS_4 und $M_4Ge_2S_6$ gehalten.

Die in wässriger Lösung der Thiogermanate bestehenden Gleichgewichte sind stark vom pH-Wert abhängig und zwar sind bei den Alkalithiogermanaten die Gleichgewichte mit fallendem pH-Wert zu höher kondensierten Thiogermanaten hin verschoben. So existieren die Ionen $Ge_4S_{10}^{4-}$ bei pH 6 bis 7, $Ge_2S_6^{4-}$ bei pH 7.5 bis 8 und GeS_4^{4-} bei pH 13. Sicherlich liegen in wässriger Lösung noch weitere, bisher noch nicht isolierte Thiogermanationen vor.

Für die Argyroditfällung aus der Thiogermanatlösung wird von Schwarz und Giese[25] das Gleichgewicht (1) diskutiert, das aber wegen des formulierten Thiogermanations mit 8-fach negativer Ladung (GeS_6^{8-}) in Lösung unwahrscheinlich ist.

$$Ge_2S_7^{6-} + 5\ S^{2-} \rightleftharpoons 2\ GeS_6^{8-} \qquad (1)$$

GeS_6^{8-}-Gruppierungen konnten bislang bei Thiogermanaten weder in Lösung noch im Festkörper gefunden werden. Die Existenz der $Ge_2S_7^{6-}$-Ionen in wässriger Lösung wird dagegen von Krebs[28] nicht bezweifelt.

Vereinfacht können in den Thiogermanatlösungen folgende Gleichgewichte (Gleichungen (2) bis (5)) diskutiert werden:

$$2\ GeS_4^{4-} \rightleftharpoons Ge_2S_7^{6-} + S^{2-} \qquad (2)$$

$$Ge_2S_7^{6-} \rightleftharpoons Ge_2S_6^{4-} + S^{2-} \qquad (3)$$

$$2\ Ge_2S_6^{4-} \rightleftharpoons Ge_4S_{10}^{4-} + 2\ S^{2-} \quad (4)$$

$$Ge_4S_{10}^{4-} \rightleftharpoons 4\ GeS_2 + 2\ S^{2-} \quad (5)$$

Die Pfeile deuten die Verschiebungen der Gleichgewichte bei pH-Abnahme an.

Für die Fällung des Argyrodits aus der Lösung ist der pH-Wert der Thiogermanatlösung von entscheidender Bedeutung: die Fällung gelingt bei pH 10 bis 11, wie unter B 3.2.1 beschrieben. Sowohl bei höheren als auch bei tieferen pH-Werten der Thiogermanatlösungen erhält man kein ternäres Fällungsprodukt, sondern die binären Sulfide Ag_2S und GeS_2*). Für die Bildung des Argyrodits, der auch als Silber-Orthothiogermant-Sulfid $Ag_8(GeS_4)S_2$ formuliert werden kann (Näheres unter B 4.3), ist hauptsächlich das Gleichgewicht (2) von Bedeutung. Die Anwesenheit der $Ge_2S_7^{6-}$-Ionen im Gleichgewicht ist für die Bildung des Argyrodits - aus Thiogermanat- und Silberionen - offensichtlich von Bedeutung, denn bei höheren pH-Werten (pH >12) liegen in Thiogermanatlösungen nach Krebs[28] fast ausschließlich GeS_4^{4-}-Ionen vor, die mit Ag-Ionen als Fällungsprodukt dann Ag_2S, aber kein Ag_8GeS_6 ergeben. Das theoretisch formulierbare ternäre "Ag_4GeS_4" wird nicht gebildet - vielmehr entstehen die entsprechenden stabilen binären Sulfide Ag_2S bzw. GeS_2, wobei letzteres in Lösung bleibt, so daß nur Ag_2S als Fällungsprodukt nachweisbar ist. Bei tieferen pH-Werten liegen in der Lösung hauptsächlich höher kondensierte Thiogermanate vor - als Fällungsprodukte können Ag_2S und GeS_2 nachgewiesen werden.

---

*) GeS_2 fällt allerdings nur in saurer Lösung aus

Die Fällungsreaktion des Argyrodits läßt sich durch die vereinfachte Gleichung (6) beschreiben:

$$5\ GeS_4^{4-} + 8\ Ag^+ \longrightarrow Ag_8GeS_6 + 2\ Ge_2S_7^{6-} \quad (6)$$

Auch mit der $Ag(CN)_2^-$-Lösung gelingt die Fällung von Ag_8GeS_6, da der pH-Wert der Thiogermanatlösung nahezu unverändert bleibt. Hier muß noch die Dissoziation des $Ag(CN)_2^-$-Komplexes nach Gleichung (7) beachtet werden.

$$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2\ CN^- \quad (7)$$

Trotz sehr kleiner Konzentration freier Ag-Ionen in der Lösung fällt Ag_8GeS_6 aus, was gleichbedeutend mit einer sehr geringen Löslichkeit des Argyrodits ist, vergleichbar mit der des Ag_2S. Durch die mit konz. NH_3 im Überschuß komplexierte Silbernitratlösung wird der pH-Wert erhöht (pH ~12), so daß jetzt in Lösung fast ausschließlich GeS_4^{4-}-Ionen im Gleichgewicht vorliegen - als Fällungsprodukt entsteht Ag_2S.

Auch aus der nach Krebs[28] dargestellten Na_4GeS_4-Lösung (pH ~13), die Sulfidionen im Überschuß enthält, kann kein Argyrodit ausgefällt werden, obwohl diese Lösung die Baugruppen (GeS_4^{4-} - sowie S^{2-}-Ionen) des Argyrodits enthält. Auch hier entsteht als Fällungsprodukt Ag_2S, was nach obiger Diskussion verständlich ist, zugleich aber nochmals die Bedeutung der $Ge_2S_7^{6-}$-Ionen im Gleichgewicht für die Argyroditfällung unterstreicht.

Zusammenfassend kann für die Fällungsreaktionen gesagt werden: Ab pH 12 fällt aus Thiogermanatlösungen bei Zugabe von Ag-Ionen bevorzugt Ag_2S gegenüber Ag_8GeS_6 aus. Eine nähere Untersuchung des Bildungsmechanismus der Verbindung Ag_8GeS_6 war nicht beabsichtigt, ebensowenig war die Klärung der Gleichgewichtsverhältnisse in den Thiogermanatlösungen vorgesehen. Es sollte vielmehr generell geklärt werden, ob und unter welchen Bedingungen eine Fällung von Argyrodit aus wässrigen Lösungen möglich ist.
Da die erhaltenen Niederschläge meist amorph oder mikrokristallin waren, wurde versucht nach Methoden für schwer kristallisierende Stoffe Kristalle des Argyrodits aus der Lösung zu züchten.

B 3.4. Kristallzüchtungsversuche

Eine Variante der Kristallisation aus Lösungen stellt die Gelkristallisation dar, wobei sonst nicht oder nur sehr schwer kristallisierende Substanzen in Form guter Einkristalle erhalten werden können. Deshalb wurde diese Methode für die Züchtung der Argyroditkristalle erprobt, wobei zwei unterschiedliche Methoden der Gelkristallisation angewendet wurden[30]:

1. Einfache Diffusion
   Hier wird ein mit Natriumthiogermanatlösung versetztes Gel mit $AgNO_3$-Lösung überschichtet (Abbildung 2a).

2. Doppeldiffusion

Das in einem U-Rohr befindliche Gel wird links mit dem einen ($AgNO_3$-Lösung), rechts mit dem anderen (Natriumthiogermanatlösung) Reaktionspartner überschichtet. Diese Methode ist in Abbildung 2b verdeutlicht.

Folgende Lösungen wurden eingesetzt: Jeweils eine 0.002 m Natriumthiogermanatlösung (B 3.2.1) sowie 0.008, 0.006 m, 0.004 m, 0.002 m und 0.001 m $AgNO_3$-Lösungen.
Das verwendete Gel wurde aus einer 2 m Na_2SiO_3-Lösung durch Zugabe der etwa vierfachen Menge 1.5 m Essigsäure gewonnen (Erstarrungszeit ca 2 Tage). Nach diesen Methoden gelang die Züchtung von Argyrodit-Einkristallen nicht. Selbst nach z. T. mehrmonatiger Diffusionsdauer hatte sich lediglich äußerst feinverteiltes Ag_2S, gelegentlich im Gemenge mit weiteren, nur teilweise identifizierten Produkten (z. B. GeS_2),gebildet.

Ebensowenig war die von A. Smakula[31] beschriebene Diffusionsmethode, bei der einerseits eine 0.02 m Natriumthiogermanatlösung (B 3.2.1) und andererseits eine 0.08 m $AgNO_3$-Lösung eingesetzt wurde,erfolgreich auf die Argyroditsynthese anzuwenden.

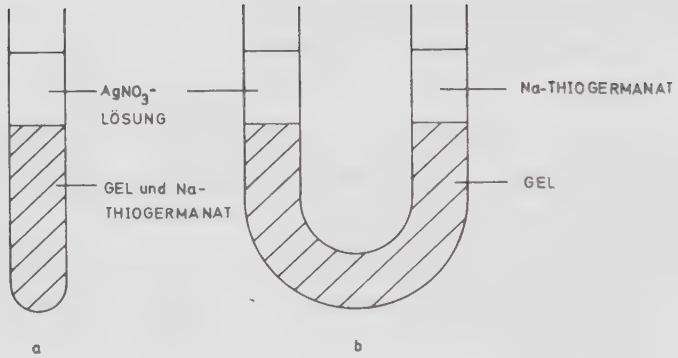


Abb. 2: Methoden zur Gelkristallisation

B 4. Hydrothermalsynthese

B 4.1. Allgemeines

Eine wichtige Methode zur Kristallzüchtung bei relativ tiefen Temperaturen ist die Hydrothermalsynthese. Auch zählen die Fundstellen des Argyrodits, wie unter B 2 beschrieben, zu den hydrothermalen Lagerstätten, so daß sich diese Methode zur Kristallzucht aufdrängte.

Lange Zeit fand die Hydrothermalsynthese im Laboratorium hauptsächlich zur Synthese oxidischer Mineralien, wie Quarz und Silicate, Verwendung, wobei die Synthese in alkalischem Medium durch-

geführt wurde. Bei der Darstellung sulfidischer Mineralien versagte jedoch diese Methode. Dies war umso erstaunlicher, als die Natur,wie schon erwähnt, Beispiele hydrothermaler Lagerstättenbildung, auch sulfidischer Erze, liefert. Selbst die schwerstlöslichen Stoffe werden in hydrothermalen Lagerstätten angetroffen.

Rabenau und Rau[32,33] entwickelten ein Verfahren zur Züchtung sulfidischer Erze: Die Hydrothermalsynthese mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren. Diese Methode schien für die Argyroditsynthese geeignet, unter Beachtung folgender Einschränkungen: Die erwähnten Synthesen[32,33] lagen hauptsächlich im überkritischen Bereich des Lösungsmittels, während jedoch die Argyroditsynthese bei Temperaturen (ca. 200 ^{o}C) weit unter der kritischen Temperatur des Lösungsmittels durchzuführen war. Zudem wurden als Lösungsmittel konzentrierte Brom- bzw. Jodwasserstoffsäuren verwendet, die aber für die Argyroditsynthese wegen der möglichen Verbindungsbildung von Ag_3SBr und Ag_3SI ausschieden.
Brom- und Jodwasserstoffsäure sind aber bessere Komplexbildner als die bei der Argyroditsynthese verwendete konzentrierte Salzsäure.

B 4.2. Übersicht über die Hydrothermalexperimente im System Ag, Ge, S und HCl

Für die Synthese des Argyrodits unter hydrothermalen Bedingungen wurden zwei Synthesewege mit konzentrierter Salzsäure als Lösungsmittel erprobt: die Synthese aus den Elementen, die im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht wurden, sowie die

hydrothermale Umwandlung des durch Hochtemperatursynthese (F 1.1) dargestellten synthetischen Argyrodits. Die Synthesetemperaturen betrugen, soweit nicht anders angegeben, durchwegs 200 °C, lagen also deutlich unterhalb der allotropen Umwandlung des Argyrodits. Die Reaktionszeiten für die Synthesen waren in der Regel auf 2 Wochen begrenzt. Danach wurde langsam (ca. 0.4 °C/min.) auf Zimmertemperatur abgekühlt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur zur Hydrothermalsynthese sowie zur Durchführung der Synthese ist in F 1.2 gegeben.

Bei der Synthese des Argyrodits aus den Elementen zeigte sich, daß die Beschaffenheit der Ausgangselemente, besonders des Silbers, von entscheidender Bedeutung für die resultierenden Reaktionsprodukte ist: bei Verwendung von pulverförmigem Silber erhält man hauptsächlich nadelförmige, glänzende, grau-schwarze Kristalle, die einer bisher unbekannten N.T.-Modifikation des Argyrodits entsprechen: β^{VI}-Ag_8GeS_6 (Näheres B 4.3).
Wird jedoch metallisches Silber in Form von Wolle oder Spänen als Ausgangselement verwendet, so erhält man, bei sonst gleichen Bedingungen, hauptsächlich hellrote Kristalle vom Habitus sechseckiger Prismen. Beide Synthesen lieferten jedoch nie vollständig reine Produkte. Stets waren neben den genannten Hauptprodukten auch die anderen beschriebenen Produkte sowie die binären Sulfide GeS_2 bzw. Ag_2S und auch AgCl beigemengt. Die entsprechenden Produkte mußten für die weiteren Untersuchungen immer erst unter der Stereolupe selektiert werden.

Bei der hydrothermalen Behandlung des bei hohen Temperaturen synthetisierten Ag_8GeS_6 (F 1.1) konnten folgende Erkenntnisse

gewonnen werden: Bei Reaktionstemperaturen von 200 °C, 300 °C und 500 °C, sonst aber identischen Synthesebedingungen wie oben beschrieben, werden als Reaktionsprodukte wieder grau-schwarze und hellrote Kristalle erhalten. Auffallend war hier die Dominanz des grau-schwarzen, kristallinen Produkts (β^{VI} - Ag_8GeS_6) mit steigender Reaktionstemperatur. Bei 500 °C entstanden fast keine hellroten Kristalle mehr.
Bei einem Versuch (Reaktionstemperatur 300 °C) wurde eine andere Abkühlrate gewählt: innerhalb von 5 Tagen wurde successiv in kleinen Schritten von 300 °C auf 80 °C abgekühlt, dann langsam (ca. 0.4°/min) auf Zimmertemperatur. Hier wurden neben den schon erwähnten Produkten noch wenige dunkelrote Kristalle entdeckt. Diese dunkelroten Kristalle waren einer bisher unbekannten triklinen Argyroditmodifikation (B 4.4) zuzuordnen.

Über die Qualität der erhaltenen Kristalle - bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Röntgenstrukturanalyse - kann zusammenfassend bemerkt werden: Mit Ausnahme der dunkelroten Kristalle (triklines Ag_8GeS_6) waren die übrigen erhaltenen Kristalle der Hydrothermalsynthesen alle mehr oder weniger stark verwachsen und für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse ungeeignet. Zur Ermittlung der Kristallsysteme und der kristallographischen Achsen durch Drehkristall- oder Weißenbergaufnahmen konnten sie jedoch verwendet werden.

Interessant schien in diesem Zusammenhang auch die Untersuchung der synthetischen, argyroditanalogen Verbindung Ag_8GeTe_6 unter hydrothermalen Bedingungen - konz. HCl als Lösungsmittel, 2 Wochen Reaktionsdauer und 200 °C Reaktionstemperatur. Da schon

bei 200 °C Zersetzung auftrat wurden weitere Untersuchungen unterlassen. Das Zersetzungsprodukt konnte röntgenographisch als $Ag_{5-x}Te_3$ (Stuezit[34]) identifiziert werden.

B 4.3. β^{VI} - Ag_8GeS_6

Bevor die Hydrothermalsynthese des Argyrodits experimentell erprobt wurde, war, wenn man von den unter B 3.2 erwähnten, etwa zur gleichen Zeit dargestellten Fällungsprodukten absieht, nur eine N.T.-Modifikation von Ag_8GeS_6 bekannt: Gorochov[12] bezeichnete diese, durch Synthese aus den Elementen bei 950 °C (F 1.1) erhaltene N.T.-Modifikation des Argyrodits als α^{II}-Ag_8GeS_6. J. v. Unterrichter[18] wählte für dieselbe Modifikation des Argyrodits die Bezeichnung β^{V} - Ag_8GeS_6 - nach Überlegungen, die sich aus Raumgruppen-Zusammenhängen ergaben (Näheres unter E 4).

Durch die Hydrothermalsynthese konnte, wie unter B 4.2 beschrieben, eine weitere N.T.-Modifikation des Argyrodits in Form grauschwarzer Kristallnadeln erhalten werden und zwar schon bei 200 °C durch Synthese aus den Elementen (bei Verwendung von Ag-Pulver). Das Guinier-Pulverdiagramm wies 42 Reflexe (zwischen 7° und 34° θ, $CuK\alpha_1$) auf, die sich orthorhombisch mit den Achsen a = 1507.5 pm, b = 750.3 pm, c = 1061.7 pm indizieren ließen (Tabelle 31, Abschnitt G). Das Guinier-Diagramm der β^{V}-Ag_8GeS_6-Phase (Tabelle 30, Abschnitt G) ließ sich hingegen nur dann vollständig orthorhombisch indizieren, wenn folgende kristallographischen Achsen zugrunde gelegt wurden:

a = 1513.9 pm, b = 1493.2, c = 1057.9 pm.

Die beiden Phasen unterschieden sich aber nicht nur metrisch, sondern es waren auch Unterschiede in den Intensitäten der Röntgenreflexe erkennbar. Große Ähnlichkeiten der kristallographischen Daten waren jedoch mit der von B. Krebs und J. Mandt[35] gefundenen argyroditanalogen Verbindungen β^{VI}-Ag_8SiS_6 festzustellen. Wegen dieser Ähnlichkeiten wurde auch für die neue N.T.-Modifikation des Argyrodits die Raumgruppe $Pna2_1$ gewählt, in Einklang mit den Auslöschungsbedingungen der hkl Werte der Reflexe (0k1 Reflexe nur vorhanden mit k + l = 2n, h0l Reflexe nur mit h = 2n). Wegen der festgestellten starken Verwachsungen der erhaltenen Kristalle konnte die Strukturanalyse nicht mit Einkristalldaten erfolgen. Zunächst schien eine Verfeinerung des Strukturmodells auf der Basis des bekannten β^{VI} - Ag_8SiS_6 möglich, wozu eine Guinier-Zählrohrmessung (F 2.1) quantitative Werte für die Reflexintensitäten lieferte (Näheres unter F 2.4). Jedoch ließ sich die Verfeinerung der Ortsparameter nicht mit Erfolg abschließen - wegen des kleinen Datensatzes von nur 42 Reflexintensitäten. (Für eine vollständige Kristallstrukturbeschreibung wären 61 unabhängige Variable zu verfeinern). Mit den unveränderten Atomkoordinaten des β^{VI}-Ag_8SiS_6[35] erhielt man für das Strukturmodell des β^{VI} - Ag_8GeS_6 einen R-Wert (F 2.6) von 26.4 %.

Die geringe Reflexzahl und die Erkenntnis, daß sich die starken Reflexe ausnahmslos aus dem kubisch-flächenzentrierten Gitter der Hochtemperaturphase des Argyrodits, mit der kubischen Achse a = 1070.0 pm[12] ableiten, brachte zu wenig Information zur genauen Parameterbestimmung der Atome des orthorhombischen β^{VI} - Ag_8GeS_6. Man kann jedoch sicher davon ausgehen, daß das

Anionengerüst sowie die Lage der Ge-Atome richtig gewählt sind. Auch die Ag-Atome sind bei der Verbindung β^{VI}- Ag_8GeS_6 vermutlich ähnlich lokalisiert wie in der β^{VI} - Ag_8SiS_6-Modifikation. Tabelle 2 bringt eine Zusammenfassung kristallographischer Daten.

Die Struktur läßt sich nach Krebs und Mandt[35] beschreiben: Die Metrik der orthorhombischen Zelle und die Anordnung des Thiogermanat-Sulfid-Gerüstes zeigen eine ausgeprägte kubisch-flächenzentrierte Pseudosymmetrie, die in enger Beziehung zur kubischen H.T.-Modifikation, mit a = 1070.0 pm[12], steht (Abbildung 3). Für die Gitterkonstanten gilt:

$$a_{kub.} \sim a_{o.r.} \cdot \sqrt{2} \sim b_{o.r.} \cdot \sqrt{2} \sim c_{o.r.}$$

Die Verbindung β^{VI} - Ag_8GeS_6 besteht aus einer Anordnung tetraedrischer GeS_4-Gruppen und isolierter (d.h. nur von Ag umgebenen) sulfidischer S-Atome, die über variabel koordinierte Ag-Atome miteinander verknüpft sind. Die ternäre Verbindung ist deshalb in ionischer Näherung als Silber-Orthothiogermanat-Sulfid $Ag_8(GeS_4)(S_2)$ zu formulieren.
Die genaue Beschreibung des Anionengerüsts, seine enge Beziehung zur kubischen H.T.-Phase sowie Bemerkungen zur Kationenverteilung erfolgen unter E 2 und E 3.

Tab. 2: Kristallographische Daten von β^{VI}- Ag_8GeS_6

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Gitterkonstanten	a = 1507.5(4) pm
	b = 750.3(2) pm
	c = 1061.7(3) pm
Volumen der EZ	$1200.8 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten/EZ	4
Dichte (röntg.)	6.24 $g \cdot cm^{-3}$
Dichte (exp.)	6.21 $g \cdot cm^{-3}$

Ortsparameter des GeS_6-Teilgitters

Atom	x	y	z
Ge	~ 3/8	~ 1/4	~ 0
S(1)	~ 3/8	~ 3/4	~ 1/4
S(2)	~ 1/8	~ 3/4	~ 0
S(3)	~ 1/4	~ 1/4	~ 1/8
S(4)	~ 1/2	~ 1/4	~ 1/8
S(5)	~ 3/8	~ 1/2	~ 0
S(6)	~ 3/8	~ 0	~ 0

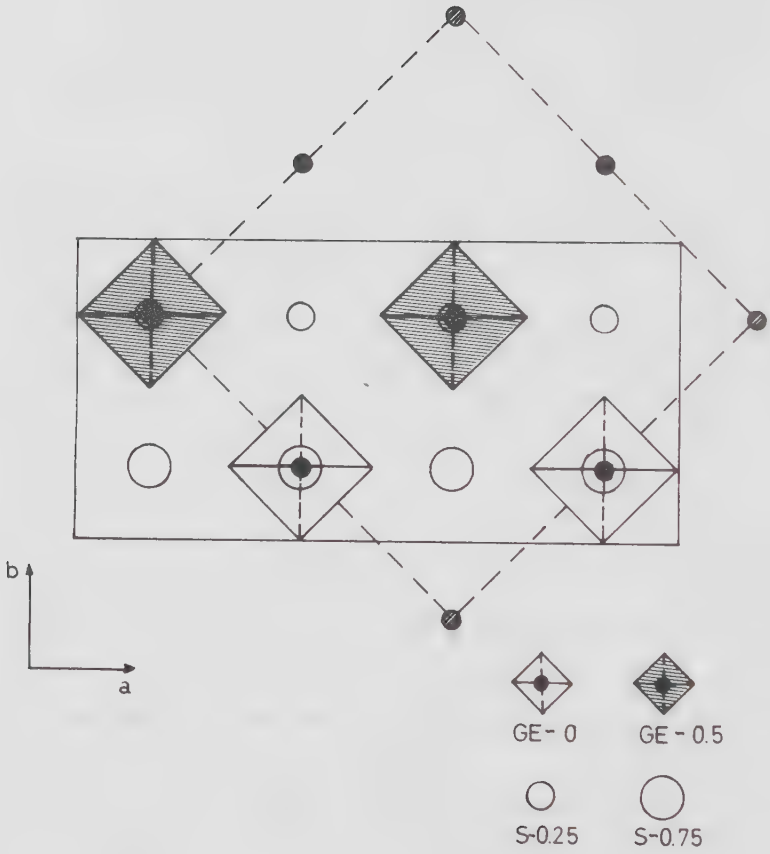


Abb. 3: β^{VI}-Ag_8GeS_6, GeS_6-Teilgitter:
Projektion der idealisierten Elementarzelle parallel [001]. Gestrichelt gezeichnet ist die kubisch-flächenzentrierte Pseudozelle, die die Relation zur kubischen H.T.-Modifikation zeigt.

B 4.4. Triklines Ag_8GeS_6

Durch Umwandlung unter hydrothermalen Bedingungen wurden aus dem pulverisierten β^V - Ag_8GeS_6 (F 1.1) dunkelrote Kristalle einer triklinen, bisher unbekannten Argyroditmodifikation erhalten (B 4.2). Die Vermessung eines 0.2 x 0.2 x 0.5 mm^3 großen Einkristalls erfolgte an einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (Nonius, CAD 4). Für die Strukturaufklärung, die J. v. Unterrichter[18] durchführte, wurden 1575 unabhängige Reflexe verwendet. Die kristallographischen Daten dieser triklinen N.T.-Modifikation sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Struktur des triklinen Ag_8GeS_6 ist der des rhomboedrischen Ag_8GeTe_6[18,36] sehr ähnlich, was sich in der Elementarzellenmetrik und in den Lageparametern der Atome zeigt.
Unter E 2 und E 3 erfolgt eine allgemeine Beschreibung des Anionengerüsts, das der Argyroditstrukturfamilie zugrunde gelegt werden kann. In diesem Zusammenhang wird dann auch auf die Kationenverteilung dieser Strukturfamilie eingegangen.

Tab. 3: Kristallographische Daten des triklinen Ag_8GeS_6

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Gitterkonstanten	a = 751.2(2) pm	α = 60.03(2)°
	b = 751.6(2) pm	β = 60.04(2)°
	c = 751.4(2) pm	γ = 60.04(2)°
Volumen der EZ	300.2 · 10^6 pm^3	
Formeleinheiten/EZ	1	
Dichte (röntg.)	6.24 $g \cdot cm^{-3}$	

Orts- und Temperaturparameter des GeS_6-Teilgitters:

Atom	x	y	z	$U_{isotrop}$
Ge	0.1241	0.1337	0.1199	0.0234
S(1)	0.6514	0.6044	0.6168	0.0500
S(2)	0.8723	0.8748	0.8834	0.0419
S(3)	0.2508	0.2446	0.2481	0.0109
S(4)	0.2566	0.2894	0.7307	0.0484
S(5)	0.2610	0.7417	0.2611	0.0366
S(6)	0.7287	0.2587	0.2858	0.0394

B 4.5. Bildung und Eigenschaften einer quaternären Phase

Wie schon unter B 4.2 beschrieben, erhält man bei 200 °C durch Hydrothermalsynthese aus den Elementen Ag, Ge und S hellrote Kristalle, die jedoch wegen starker Verwachsungen zu Einkristalluntersuchungen ungeeignet waren. Durch Verbesserung der Kristallisationsbedingungen sollte die Qualität der Kristalle erhöht werden, damit sie für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbar würden.

Ursache für die Verwachsungen kann eine zu hohe Keimbildungsrate in der Lösung sein. Besonders Lösungen neigen wegen der geringen Viskosität - im Gegensatz zu Schmelzen - zu spontaner Keimbildung, wachsend mit der Übersättigung bzw. Unterkühlung. (Andererseits ist für das Kristallwachstum eine genügend hohe Übersättigung erforderlich!)
Diese Überlegungen wurden bei den folgenden Synthesen berücksichtigt und zwar durch:

a) Variation der Einwaagen,
b) Konzentrationsänderungen des Lösungsmittels,
c) unterschiedliche Abkühlraten.

Bei all diesen Versuchen wurden Füllungsgrad und Reaktionstemperatur konstant gehalten, damit etwa gleiche Druckverhältnisse in den Ampullen herrschten.

Nach Abschluß der Experimente war es nicht gelungen einen zur Strukturanalyse geeigneten Kristall zu züchten. Lediglich ließ sich an einem Kristall mit starker Parallelverzwilligung das

Kristallsystem feststellen, was später beschrieben wird. Ein wesentlicher Punkt für die Kristallsynthese unter hydrothermalen Bedingungen konnte allerdings aus apparativen Gründen nicht beachtet werden: ein genügend hoher Temperaturgradient am Autoklavenofen.

Bei der Kristallisation aus Lösungen wird, unabhängig von den Druckverhältnissen, von der Temperaturabhängigkeit chemischer Gleichgewichte Gebrauch gemacht: der gelöste Stoff wird in einem Temperaturgradienten von Stellen hoher Löslichkeit zu Stellen niedriger Löslichkeit transportiert. Die Transportrichtung wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie bestimmt. Das Kristallwachstum erfolgt also im Temperaturgradienten.

An den verwendeten Autoklavenöfen konnte kein vernünftig erscheinender Temperaturgradient - etwa durch Einbau zweier Temperaturzonen - erreicht werden. Das Kristallwachstum kann natürlich auch durch eine langsame Abkühlrate begünstigt werden - doch zeigten derlei Versuche keinen Erfolg.

Sieht man von den Mißerfolgen dieser Experimente bezüglich der Einkristallsynthese ab, so führten die Versuche doch zu wichtigen Erkenntnissen:

1. Höhere Reaktionstemperaturen begünstigen die Bildung von grau-schwarzem β^{VI} - Ag_8GeS_6 gegenüber der hellroten Substanz. Bei Reaktionstemperaturen über 350 °C entstand praktisch nur noch β^{VI} - Ag_8GeS_6.

2. Abnehmende Säurekonzentration des Lösungsmittels führt zu unvollständigen Stoffumsätzen: Selbst bei 500 °C waren bei Verwendung halbkonzentrierter Salzsäure noch Ausgangsstoffe vorhanden, d. h. für das Lösen der Ausgangsstoffe ist also die hohe Säurekonzentration erforderlich.

Über den Zustand der gelösten Substanzen und damit über die Lage der Gleichgewichte bei den durchgeführten Hydrothermalsynthesen ist wenig bekannt. Lediglich kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die Stoffe unter Komplexbildung in Lösung gehen (Näheres ist unter B 4.6 nachzulesen).

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der hellroten Kristalle wurden diese zu Pulver zerrieben und thermoanalytisch (DTA, Thermoflex, Rigaku) vermessen. Bei 324 °C zeigte sich ein exothermer, irreversibler, thermischer Effekt, der auch optisch am Farbwechsel von hellrot nach grau-schwarz erkennbar war. Bei dieser Temperatur zerfällt die Substanz, wobei röntgenographisch als Zerfallsprodukte β^{VI}- Ag_8GeS_6 und AgCl nachweisbar waren. Thermogravimetrisch konnte zudem bei der Zersetzung ein Masseverlust von 7.2 Gewichts-% festgestellt werden. Die chemische Zusammensetzung des beim Zerfall entweichenden Stoffes konnte durch eine massenspektrometrische Untersuchung geklärt werden. Für diesen Zweck wurde die pulverisierte, hellrote Substanz mehrmals mit Aceton und Wasser gewaschen, um auch Spuren von adsorbierter Salzsäure aus der Hydrothermalsynthese zu entfernen. Danach wurde sie zur Beseitigung der Waschflüssigkeiten im Hochvakuum getrocknet. Im Massenspektrometer erfolgte dann langsames

Aufheizen bis zur Zerfallstemperatur. Das freiwerdende Gas ließ sich nach Auswerten des Massenspektrums eindeutig als $GeCl_4$ identifizieren. Die hellrote Substanz zerfällt also bei 324 °C in: β^{VI}- Ag_8GeS_6, AgCl und $GeCl_4$.

Weitere Versuche zur Einkristallsynthese wurden unter Berücksichtigung dieser thermischen Instabilität unternommen:

1. Durch chemischen Transport der Substanz mit Jod bei ca. 250 °C ,
2. Durch zweiwöchiges Tempern bei 300 °C,
3. Durch Kristallzüchtung (bei 280 °C) aus einer Salzschmelze, wobei ein eutektisches Gemisch aus AgI und AgCl als Salzschmelze diente. (Näheres über das eutektische Gemisch in Abschnitt C 3.5).

Für die Einkristallsynthese waren die genannten Versuche erfolglos, jedoch konnte beim letzten Versuch Reaktion der eingesetzten Substanz mit AgI (aus der Salzschmelze) festgestellt werden. Dabei entstand eine unter C 3.5 beschriebene, neue Verbindung.

Zur röntgenographischen Untersuchung der Substanz mußte ein Kristall mit starker Parallelverzwilligung verwendet werden. Durch kombinierte Schwenk- und Weißenbergaufnahmen ergaben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten kristallographischen Daten. Mit den ermittelten Gitterkonstanten konnte allerdings das Guinier-Pulverdiagramm (Tabelle 32) der hellroten Kristallnadeln nicht indiziert werden, ebensowenig eine Pulveraufnahme, die nach einen speziellen röntgenographischen Verfahren

(Gandolfi-Verfahren[37]) von einer hellroten Kristallnadel (Tabelle 33) erhalten wurde. Damit war erwiesen, daß die hellrote Substanz keine einheitliche Phase darstellte, sondern daß es sich bei dieser Substanz um ein Phasengemisch handelte. Die exotherme Zerfallsreaktion sowie die entstehenden Zerfallsprodukte (β^{VI} - Ag_8GeS_6, AgCl, $GeCl_4$) lassen quaternäre Phasen aus den Elementen Ag, Ge, S und Cl als Bestandteile der hellroten Substanz wahrscheinlich erscheinen. Eine genaue Analyse der einzelnen Phasen konnte nicht durchgeführt werden.

Tab. 4: Kristallographische Daten der quaternären, hellroten Kristallnadel

Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten	a = b = 665.0 pm
	c = 760 pm
Volumen der EZ	$291.06 \cdot 10^6$ pm^3
Laue-Symmetrie	6/mmm
mögliche Raumgruppen	P6/mmm, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}2m$, P6mm, P622

B 4.6. Das Verhalten der Elemente Ag, Ge und S unter hydrothermalen Bedingungen

Vergleicht man die beiden Synthesen aus den stöchiometrischen Elementgemischen für die Verbindung Ag_8GeS_6, also einerseits die Hydrothermalsynthese (mit konz HCl; F 1.2) und andererseits die Festkörpersynthese (F 1.1), so fällt vor allem der enorme Unterschied in den Reaktionstemperaturen auf: 200 °C stehen 950 °C gegenüber. Unter hydrothermalen Bedingungen sind die gewöhnlich als reaktionsträge eingeschätzten Elemente Silber und Germanium offensichtlich reaktionsfreudig. Die Ursache für diese gesteigerte Reaktivität war von Interesse, weshalb das Verhalten der einzelnen Elemente unter hydrothermalen Bedingungen (bei gleichen Bedingungen, wie unter B 4.2 beschrieben; Reaktionstemperatur 200 °C) getestet wurde.

Die Ergebnisse der Experimente sind in den Gleichungen (8) bis (10) zusammengefaßt:

$$Ag + HCl \xrightarrow{200^{\circ}C} AgCl + 1/2\ H_2 \quad (8)$$

$$Ge + 4\ HCl \xrightarrow{200^{\circ}C} GeCl_4 + 2\ H_2 \quad (9)$$

$$S + HCl \xrightarrow{200^{\circ}C} \text{keine Reaktion} \quad (10)$$

Es liegt nahe, daß die gebildten Verbindungen AgCl und $GeCl_4$ in salzsaurer Lösung als Komplexe, wie $AgCl_2^-$ oder $GeCl_6^{2-}$ vorliegen, wobei hier nur die einfachsten Komplexe genannt seien. Diese Komplexe sind wesentlich reaktiver als die eingesetzten Elemente und spielen daher bei der Synthese mit Schwefel zu den ternären bzw. quaternären Verbindungen (B 4.3, B 4.4 und B 4.5) vermutlich eine große Rolle.

Ungeklärt bleibt aber weiterhin der Reaktionsmechanismus der Synthese, die zur Bildung der ternären bzw. der quaternären Feststoffe führt. Der Reaktionsmechanismus läßt sich bei den apparativ schwierigen und von außen unzugänglichen Reaktionen der Hydrothermalsynthese auch nur außerordentlich schwer aufklären.

An dieser Stelle sei noch die Hydrothermalsynthese der binären Stoffe Ag_2S und GeS_2 erwähnt. Sie verläuft unter Bildung gut ausgebildeter Kristalle glatt bei 200 °C aus den stöchiometrischen Mischungen der Elemente in konz. Salzsäure, nach den folgenden Gleichungen:

$$2\ Ag + S \xrightarrow[HCl]{200^{\circ}C} Ag_2S \quad (11)$$

$$Ge + 2\ S \xrightarrow[HCl]{200^{\circ}C} GeS_2 \quad (12)$$

Vermutlich treten hier als Zwischenstufen wieder die oben genannten Komplexe auf, da die Darstellung der binären Sulfide gewöhnlich bei viel höheren Reaktionstemperaturen erfolgt.

C Das Phasensystem Ag_2S - GeS_2

C 1. Allgemeines

Erstmals untersuchten L. Cambi und M. Elli[7] dieses System thermoanalytisch, danach M. F. Potenza und M. Elli[8] röntgenographisch. Sie gaben die Existenz zweier Thiogermanate an: Ag_8GeS_6 und $Ag_8Ge_3S_{10}$. Später untersuchte nochmals Gorochov[12] thermoanalytisch dieses System, allerdings hauptsächlich auf der silberreichen Seite. Er fand als einzige Verbindung Ag_8GeS_6. Über die Anzahl der existierenden Thiogermanate im pseudobinären System Ag_2S - GeS_2 bestanden also Widersprüche. Mit dieser Situation vergleichbar waren die Kenntnisse über die existierenden Thiosilicate im System Ag_2S - SiS_2. Hier fanden J. Mandt und B. Krebs[38] außer Ag_8SiS_6 noch $Ag_{10}Si_3S_{11}$ und klärten die Struktur auf.

Wegen der großen Ähnlichkeiten der beiden Systeme wurde zunächst versucht ein Thiogermanat der Stöchiometrie $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ durch Umsetzen eines stöchiometrischen Gemenges der Elemente in einer evakuierten Quarzampulle zu synthetisieren. Zur Kontrolle der Reaktion wurde die Temperatur in kleinen Schritten täglich um 150 °C erhöht. Nach 4-tägiger Reaktionszeit, also bei 600 °C, konnte, eingebettet in eine graue Matrix, wenig rote Substanz in der Ampulle beobachtet werden. Weitere Temperatursteigerung auf 750 °C ließ die rote Substanz vollständig verschwinden. Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch wurde dann bei 600 °C die Ampulle plötzlich auf Zimmertemperatur abgeschreckt, wodurch die rote Substanz isoliert werden konnte. Die Pulveraufnahme ließ eine noch unbekannte Verbindung

erkennen, die unter C 3 betrachtet wird. Eine gründliche Untersuchung des Phasensystems drängte sich auf. Da sich kein Anhaltspunkt dafür ergab, daß im Dreistoffsystem Ag-Ge-S außerhalb des quasibinären Schnittes Ag_2S - GeS_2 (Abbildung 4) weitere Verbindungen existieren könnten, beschränkte sich die Untersuchung des Dreistoffsystems auf das quasibinäre Phasensystem Ag_2S - GeS_2.

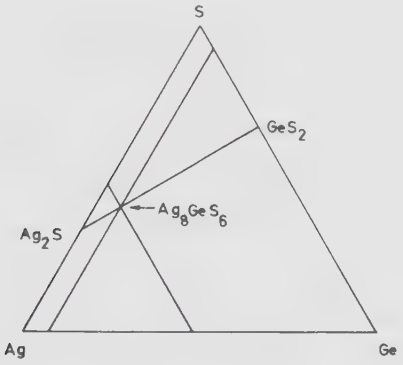


Abb. 4: Das Dreistoffsystem Ag, Ge und S

C 2. Untersuchung des pseudobinären Systems

Die binären Sulfide Ag_2S und GeS_2 waren als Ausgangsverbindungen, wegen der größeren Reaktivität, den entsprechenden Elementgemischen vorzuziehen. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen geschah folgendermaßen: GeS_2 wurde durch Fällen mit H_2S aus einer schwefelsauren Natrium-Oxogermanatlösung dargestellt, da das in der Literatur beschriebene Verfahren[39] nur sehr geringe Ausbeuten brachte. Nach der Fällung erfolgte die Reindarstellung

des GeS_2 durch chemischen Transport mit Jod (1g GeS_2, 10 - 15 mg I_2, Ampullenvolumen ~50 ml, 600 ⟶ 590 °C). Ag_2S (Merck, LAB) wurde durch Nachtempern bei 450 °C gereinigt.

Die Ausgangsverbindungen Ag_2S und GeS_2 wurden röntgenographisch charakterisiert und in Molverhältnissen zwischen 4 : 1 und 1 : 4 in evakuierten Quarzampullen zur Reaktion gebracht. Röntgenographische Untersuchungen erfolgten dann in Abständen von jeweils 50 °C zwischen 200 °C und 750 °C, wobei die Ampulleninhalte vor der Röntgenuntersuchung von der entsprechenden Reaktionstemperatur auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurden. Die Temperatursteigerungsrate betrug 0.7°/Stunde.

Bei einem Ag_2S : GeS_2-Verhältnis von 1 : 1 konnte in guter Ausbeute ein rotes Produkt erhalten werden, das das gleiche Röntgendiagramm wie die im Abschnitt C 1 erwähnte Substanz hatte. Es war eine neue Verbindung entstanden, die später als Ag_2GeS_3 charakterisiert wurde. Sie existiert im pseudobinären System Ag_2S - GeS_2 neben der schon bekannten Verbindung Ag_8GeS_6.

C 3. Die Verbindung Ag_2GeS_3

C 3.1. Analyse und Dichtebestimmung

Die Analyse der Elemente Ag und Ge erfolgte nach Auflösen der Substanz in Salpetersäure durch Atomabsorptions-Spektroskopie. Ag wurde außerdem noch durch Titration nach VOLHARD bestimmt. Die Analysenergebnisse bestätigten die erwartete Stöchiometrie - Ag_2GeS_3.

Die Analysenergebnisse sind: Ag berechnet 56.11 %, gefunden 54.96 %; Ge berechnet 18.88 %, gefunden 19.26 %.
Die pyknometrische Dichtemessung (F 2.3) ergab den Wert 4.89 $g \cdot cm^{-3}$.

C 3.2. Beschreibung des Reaktionsablaufs und der Eigenschaften von Ag_2GeS_3

Das Studium des Reaktionsablaufs bei der Synthese von Ag_2GeS_3 aus den binären Komponenten Ag_2S und GeS_2 - im stöchiometrischen Verhältnis - interessierte, um optimale Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Ag_2GeS_3 zu finden. Die Temperaturerhöhung erfolgte wieder in kleinen Schritten und zwar innerhalb von 3 Tagen auf die angegebenen Werte. Danach wurde schnell auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Als Ergebnis kann festgehalten werden:

Die Reaktion der Sulfide zur ternären Verbindung Ag_2GeS_3 setzt bei ca. 500 °C ein; die höchsten Ausbeuten für Ag_2GeS_3 konnten bei Temperaturen zwischen 600 °C und 650 °C erhalten werden. Bei tieferen Temperaturen - zwischen 500 und 600 °C - überwiegen die Ausgangsverbindungen gegenüber Ag_2GeS_3, während bei höheren Temperaturen, also über 650 °C, die Ausbeute an Ag_2GeS_3 wieder abnimmt, wobei hauptsächlich die Zerfallsprodukte Ag_2S, GeS_2 und Ag_8GeS_6 entstehen.

Der Temperaturbereich zwischen 600 und 650 °C scheint also für die Bildung der Verbindung Ag_2GeS_3 kinetisch besonders günstig zu sein. Wichtig für hohe Ausbeuten ist noch das schnelle Abschrecken auf Zimmertemperatur. Bedeutend für die Synthese von Ag_2GeS_3 ist ebenfalls die Wahl der Ausgangsverbindungen: nur mit den wesentlich reaktionsfreudigeren binären Sulfiden können gute Ausbeuten erzielt werden.

Eine Reindarstellung von Ag_2GeS_3 gelang allerdings nicht; es mußte zur analytischen und röntgenographischen Charakterisierung immer aus dem Reaktionsgemisch ausgelesen werden.

Die Verbindung fiel, durch das plötzliche Abschrecken auf Zimmertemperatur und der relativ kurzen Reaktionszeiten, immer nur mikrokristallin an. Zur Einkristallzüchtung wurden zahlreiche Versuche erfolglos durchgeführt, was sicherlich auf die thermische Instabilität der Verbindung zurückzuführen ist: nach Gleichung (13) zersetzt sich die Verbindung ab 300 °C. Als Zerfallsprodukte konnten röntgenographisch Ag_2S, GeS_2 sowie Ag_8GeS_6 identifiziert werden.

$$(13)\quad 5\ Ag_2GeS_3 \xrightarrow{>300^{\circ}C} Ag_2S + 4\ GeS_2 + Ag_8GeS_6$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperaturerhöhung stark zu. Deshalb sind auch die kurzen Reaktionszeiten für die Synthese der Verbindung von großer Bedeutung.

Ag_2GeS_3 ist unter den Darstellungsbedingungen nur metastabil und kann als eine Zwischenstufe bei der Bildung der Verbindung

Ag_8GeS_6 aus den binären Sulfiden Ag_2S und GeS_2 betrachtet werden. Bei Zimmertemperatur kann die Verbindung jedoch über Monate unzersetzt im Labor aufbewahrt werden. Die Lichtempfindlichkeit - Ag_2GeS_3 überzieht sich schnell mit einer amorphen, schwarzen Schicht - ist für Silberverbindungen nicht ungewöhnlich.

C 3.3. Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung von Ag_2GeS_3 konnten aus den erwähnten Gründen nur Pulverdaten herangezogen werden. Die vollständige Indizierung des Guinier-Diagramms (Tabelle 34, Abschnitt G) gelang nach dem Verfahren von P. M. de Wolff[40] und führte zu einer orthorhombischen Elementarzelle mit a = 1179.1 pm, b = 707.9 pm und c = 634.4 pm.

Elementarzelldimension und Intensitätsabfolge der starken Reflexe ließen vermuten, daß Ag_2GeS_3 in einer Überstruktur der Wurtzitstruktur kristallisiert. Aus den beobachteten Auslöschungsregeln - hkl nur vorhanden mit h + k = 2 n sowie h0l nur vorhandenen mit l = 2 n - ergaben sich als mögliche Raumgruppen Cmcm, $Cmc2_1$ und C2cm. Von diesen ist $Cmc2_1$ eine maximale Untergruppe der Wurtzitraumgruppe $P6_3mc$.

Die Betrachtung der Elementarzellenvolumina (Abbildung 6) - einerseits des hexagonalen Wurtzits und andererseits des orthorhombischen Ag_2GeS_3 - legte die Vermutung einer geordneten Kationenverteilung im Gitter des Ag_2GeS_3 nahe, was dann auch

die Intensitätenrechnung bestätigte. Die orthorhombische Elementarzelle des Ag_2GeS_3 läßt sich aus der als Subzelle vermuteten Wurtzitzelle wie folgt ableiten: die hexagonale Wurtzitzelle ergibt orthorhombisch aufgestellt (= orthohexagonal) eine C-zentrierte Zelle von doppeltem Volumen. Als Transformationsmatrix (hexogonal - orthohexagonal) wird verwendet:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Dann wird entlang der orthorhombischen a-Achse die Zelle verdreifacht und so die Elementarzelle des Ag_2GeS_3 erhalten.

Aus den Wurtzitpunktlangen kann für Ag_2GeS_3 das Strukturmodell mit folgender Atombelegung in der Raumgruppe $Cmc2_1$ für die Intensitätenrechnung zugrunde gelegt werden:

8 Ag in 8 b, mit: x ~ 1/6, y ~ 5/6, z ~ 0

4 Ge in 4 a, mit: x = 0 , y ~ 1/3, z ~ 0

8 S(1) in 8 b, mit: x ~ 1/6, y ~ 5/6, z ~ 3/8

4 S(2) in 4 a, mit: x = 0 , y ~ 1/3, z ~ 3/8

Die Reflexintensitäten wurden aus planimetrierten Guinier-zählrohrinterferenzen ermittelt (siehe Abschnitt F 2.4). Der Gang der Intensitätenrechnung bestätigte die Wahl des abgeleiteten Strukturmodells. Die Ergebnisse der Verfeinerungen der Ortsparameter sowie der isotropen Temperaturfaktoren, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Bei den Verfeinerungen der Ortsparameter ergaben sich zwei Strukturvorschläge bei nahezu gleichen R-Werten.

Obwohl sie einander sehr ähnlich sind, unterscheiden sie sich doch in Feinheiten der Atomanordnung.

Zunächst soll der Strukturvorschlag I (Tabelle 5) diskutiert werden. Das verfeinerte Strukturmodell I (R = 7.7 %) hatte auffallende Eigenarten:

1. Die mittleren Silber-Schwefel-Abstände waren mit 242 pm kleiner als die Summe der Tetraederradien nach Pauling[41] (256 pm), während die mittleren Germanium-Schwefel-Abstände mit 250 pm deutlich über den Pauling'schen Werten lagen (226 pm).
2. Sowohl die Germanium- als auch die Schwefelatome hatten sehr hohe isotrope Temperaturfaktoren.

Diese Erkenntnisse ließen, trotz guten R-Wertes und guter Übereinstimmung des theoretischen Pulverdiagramms[42] mit dem experimentellen, Zweifel an einer idealen Verfeinerung der Ortsparameter des Strukturmodells I aufkommen.
Der hohe isotrope Temperaturfaktor des Germaniums legte, wegen des vergleichsweise hohen Streubeitrags dieses Elements, eine Korrektur des Ortsparameters des Germaniums nahe. Der neue Verfeinerungszyklus wurde mit neuem y-Parameter für Germanium (y ~ 0.4) gestartet und hatte das in Tabelle 5 unter Strukturvorschlag II zusammengefaßte Ergebnis.

Im Strukturvorschlag II (R = 8.4 %) stimmen die mittleren Bindungslängen für die Silber-Schwefel-Bindungen (257 pm) und die Germanium-Schwefel-Bindungen (225 pm) gut mit der Summe der

Tab. 5: Kristallographische Daten von Ag_2GeS_3

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$
Gitterkonstanten	a = 1179.1 (5) pm
	b = 707.9 (3) pm
	c = 634.4 (3) pm
Volumen der EZ	$529.49 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten/EZ	Z = 4
Dichte (röntg.)	4.82 g $\cdot$ cm^{-3}
Dichte (exp.)	4.89 g $\cdot$ cm^{-3}
Besetzte Punktlagen	8 Ag in 8 b
	4 Ge in 4 a
	8 S(1) in 8 b
	4 S(2) in 4 a

Fortsetzung von Tab. 5:

Strukturvorschlag I:

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	$U_{isotrop}$
Ag	0.153	0.872	-0.013	0.029
Ge	0	0.322	-0.040	0.046
S(1)	0.150	0.824	0.383	0.098
S(2)	0	0.272	0.408	0.063

Atomabstände in pm		Tetraederwinkel	
Ag - S(2):	213.2	S(2)-Ag-S(1):	112.1°
- S(1):	224.8	S(2)-Ag-S(1):	99.0°
- S(1):	253.9	S(2)-Ag-S(1):	114.3°
- S(1):	278.1		
Ge - S(1):	210.8	S(1)-Ge-S(1):	114.4°
- S(1):	210.8	S(1)-Ge-S(2):	99.6°
- S(2):	286.7	S(1)-Ge-S(2):	117.5°
- S(2):	289.5		

R = 0.077

Fortsetzung von Tab. 5

Strukturvorschlag II:

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	$U_{isotrop}$
Ag	0.152	0.846	-0.027	0.041
Ge	0	0.405	-0.048	0.006
S(1)	0.142	0.806	0.404	0.055
S(2)	0	0.319	0.311	0.036

Atomabstände in pm		Tetraederwinkel	
Ag - S(2):	237.7	S(2)-Ag-S(1):	111.7°
- S(1):	250.2	S(2)-Ag-S(1):	114.3°
- S(1):	269.5	S(2)-Ag-S(1):	110.3°
- S(1):	274.6		
Ge - S(2):	215.0		
- S(1):	226.3	S(2)-Ge-S(1):	122.9°
- S(1):	226.3	S(2)-Ge-S(1):	122.9°
- S(2):	235.6	S(2)-Ge-S(2):	129.4°

R = 0.084

Tetraederradien dieser Elemente überein (256 bzw. 226 pm). Jetzt sitzt aber das Germanium in stark verzerrten GeS_4-Tetraedern. Wegen der guten Übereinstimmung der mittleren Bindungslängen mit den Pauling'schen Werten scheint der Strukturvorschlag II die realen Verhältnisse im Ag_2GeS_3 besser wiederzugeben als der Strukturvorschlag I und dient für die folgende Strukturdiskussion als Grundlage.

Eine eindeutige Aussage über die genaue Lage der Atome ist jedoch mit den geringen Pulverdaten nicht möglich. Das Strukturmodell für Ag_2GeS_3, auf das anschließend näher eingegangen wird, ist jedoch mit Sicherheit richtig gewählt.

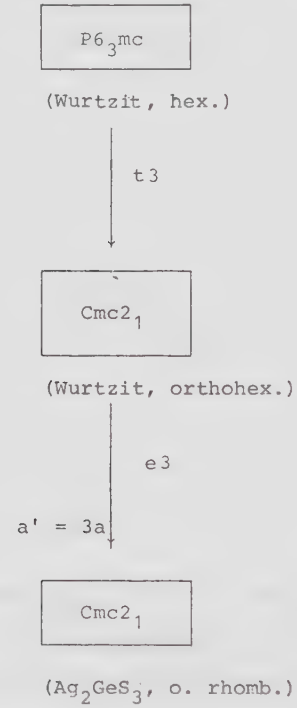
C 3.4. Diskussion von Struktur und Eigenschaften der Verbindung Ag_2GeS_3

Ag_2GeS_3 kristallisiert in einer Überstruktur der Wurtzitstruktur mit geordneter Verteilung der Kationen über die Hälfte der Tetraederlücken einer schwach verzerrten hexagonaldichtesten Kugelpackung (Abbildung 5). Die Achsen der orthorhombischen Überzelle leiten sich aus der hexagonalen Wurtzitzelle ab (Abbildung 6):

$$a_{o.r.} \sim 3a_W, \quad b_{o.r.} \sim \sqrt{3} \cdot a_W, \quad c_{o.r.} \sim c_W$$

Die vorliegende Strukturvariante wurde erstmals bei der Hochtemperaturphase des Cu_2SiS_3[43,45] durch E. Parthé und J. Garin[44] gefunden. Im Vergleich zu H.T.- Cu_2SiS_3 sind die MS_4 - Tetraeder des Ag_2GeS_3[46] stärker verzerrt.

Die strukturelle Verwandtschaft zur Wurtzitstruktur wird noch durch Raumgruppenzusammenhänge[44,48] verdeutlicht:



Jeder symmetriereduzierende Schritt (durch Pfeil gekennzeichnet) stellt den Übergang von einer gegebenen Raumgruppe in eine ihrer maximalen Untergruppen dar. Die Art des Symmetrieabbaus ist mit t (translationengleich) oder e (äquivalente Raumgruppe) bezeichnet, der Index der Symmetriereduktion ist diesen Buchstaben nachgestellt. Die erforderliche Änderung der Elementarzellenmetrik ist angegeben. Der Zusammenhang zwischen den Wurtzitpunktlagen und den Punktlagen der geordneten Überstruktur des Ag_2GeS_3 ist in Tabelle 6 zu erkennen.

E. Parthé[44] hat im Rahmen eines größeren Programms zur Aufklärung von Tetraeder-Strukturen ternäre, normal-tetraedrische Strukturen untersucht, die bei Normalvalenzverbindungen auftreten. Nach theoretischen Überlegungen gibt es bei ternären Verbindungen (mit zwei verschiedenen Kationen)folgende fünf Möglichkeiten der Zusammensetzung, wobei die großen Zahlen den Gruppennummern im Periodensystem (= Zahl der Valenzelektronen) entsprechen:

$$^{136}_{2}\ ,\quad ^{245}_{2}\ ,\quad ^{1}_{2}46_{3}\ ,\quad ^{14}_{2}5_{3}\ \text{ und }\ 1_{3}56_{4}$$

Verbindungen dieser Zusammensetzung sollten Zinkblende- oder Wurtzitüberstrukturen aufweisen. Solche Strukturen waren für 136_2-, 245_2- sowie 1_356_4 -Verbindungen schon früher gefunden worden (Chalkopyrit-, $BeSiN_2$- sowie Enargit-Typ) - nach den Untersuchungen Parthé's dann auch für 1_246_3-Verbindungen (Cu_2SiS_3 etc.). Diese Verbindungen waren bereits von L. Palatnik[49] J. Rivet[50]und H. Hahn[51] untersucht, jedoch strukturell nicht richtig zugeordnet worden. Von den 1_246_3-Verbindungen mit geordneter Zinkblende- bzw. Wurtzitüberstruktur sind nach Parthé[45] bisher nur Kupferverbindungen gefunden worden. Ag_2GeS_3 ist die bisher einzig bekannte Silberverbindung in dieser Verbindungsreihe.

Ag_2GeS_3 paßt, was auch Tabelle 7 zeigt, sehr gut in das von Parthé[44] gefundene Schema für normale Tetraederstrukturen. Allerdings sind bei Ag_2GeS_3 die Tetraederwinkel, vor allem die des Germaniums, schon stark verzerrt. Dies läßt sich durch den deutlich unterschiedlichen Platzbedarf der Kationen Ag und Ge

Tabelle 6: Zusammenhang zwischen den Punktlagen des Wurtzits und der Verbindung Ag_2GeS_3

Raumgr.	$P6_3mc$	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
EZ-Translationen	a_1, a_2, c	a_1, b = $\sqrt{3}\cdot a_1$, c	$3a_1$, b = $\sqrt{3}\cdot a_1$, c
Besetzte Punktlagen	2Zn in 2b	4Zn in 4a	4Ge in 4a 8Ag in 8b
	2S in 2b	4S in 4a	4S in 4a 8S in 8b
Koordinaten	1/3, 2/3, 0	0, ~1/3, ~0 1/2, ~5/6, ~0	0, ~1/3, ~0 ~1/6, ~5/6, ~0
	1/3,2/3,3/8	0, ~1/3, ~3/8 1/2, ~5/6, ~3/8	0, ~1/3, ~3/8 ~1/6, ~5/6, ~3/8

Tabelle 7: Geordnete Wurtzitüberstrukturen der allgemeinen Stöchiometrie $1_2 4 6_3$

Verbindung	Raumgruppe	a[pm]	b[pm]	c[pm]
Cu_2SiS_3(H.T.)	$Cmc2_1$	1098.1	641.6	604.6
Ag_2GeS_3	$Cmc2_1$	1179.1	707.9	634.4

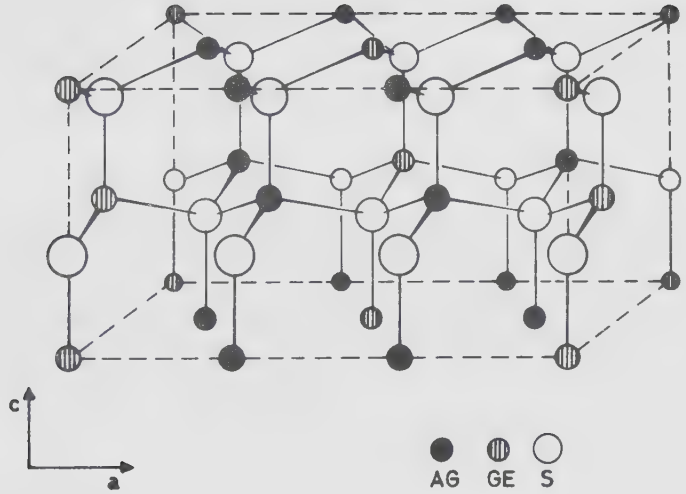


Abb. 5: Elementarzelle der Verbindung Ag_2GeS_3

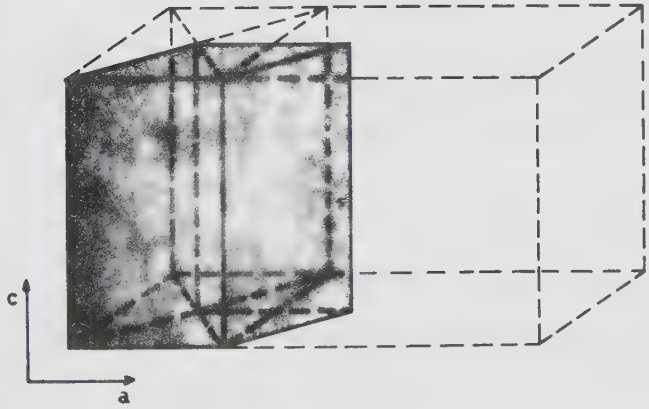


Abb. 6: Geometrischer Zusammenhang zwischen der EZ des Ag_2GeS_3 und der Wurtzitzelle

in den Tetraederlücken des Anionengerüsts erklären. Für die Verbindung H.T.-Cu_2SiS_3 ergibt sich ein Radienverhältnis der Kationen Cu und Si (r_{Cu} : r_{Si}) von 1.15, während sich das entsprechende Kationenverhältnis bei Ag_2GeS_3 (r_{Ag} : r_{Ge}) zu 1.25 ergibt.

Die starke Verzerrung des Gitters ist wohl auch der Grund für die thermische Instabilität der Verbindung. Das metastabile Verhalten der Verbindung Ag_2GeS_3 hat sicherlich schon früher unternommene Darstellungsversuche verhindert, denn nur die sorgfältige Beobachtung der Reaktionen im Phasensystem Ag_2S - GeS_2 ermöglichte die Isolierung von Ag_2GeS_3.

Unter hohen Drucken (p = 20 kbar, T = 300 °C) zersetzt sich die Verbindung, wobei die gleichen Zerfallsprodukte, wie sie von der thermischen Zersetzung (Gleichung (13)) bekannt sind, auftreten.

Die Verzerrung der Tetraederwinkel bei Ag_2GeS_3 läßt sich auch gut verstehen, wenn man die Gitterkonstanten eines Modells mit folgenden idealisierenden Voraussetzungen theoretisch ermittelt:

In diesem Modell sind:

1. Alle Tetraederwinkel ideal, d. h. 109.47°
2. Die Bindungslängen entsprechend der Summe der Pauling'schen Tetraederradien gewählt.
3. Die Silber-Schwefel-Abstände entsprechend der Stöchiometrie zu 2/3, die Germanium-Schwefel-Abstände zu 1/3 am Gitteraufbau und damit an den Zellausmaßen beteiligt.

In Abbildung 7 wird die theoretische Ermittlung der Gitterkonstanten veranschaulicht.

Die a-Achse berechnet sich nach:

$$a_{theor.} = 6 \cdot \text{Bedingungslänge} \cdot \cos 35.26$$

Damit ergäbe sich für reine Ag-S-Bindungen eine Achslänge von $a_{theor.} = 1254.0$ pm; für reine Ge-S-Bindungen wäre $a_{theor.} = 1107.0$ pm. Nach Mittelung entsprechend der Stöchiometrie ergibt sich demnach:

$$a_{theor.} = \frac{2a_{Ag} + a_{Ge}}{3} = 1205.0 \text{ pm}$$

Berechnung der b-Achse:

$$b_{theor.} = 2\,x + 2\,y$$

$$\text{mit } x = \text{Bindungslänge} \cdot \cos \frac{109.47}{2} \cdot \cos 19.47$$

$$y = \text{Bindungslänge} \cdot \cos 19.47$$

Nach Mittelung ergibt sich:

$$b_{theor.} = 732.0 \text{ pm}$$

Berechnung der c-Achse:

$$c_{theor.} = 2 \cdot \text{Bindungslänge} + 2\,z$$

$$\text{mit } z = \text{Bindungslänge} \cdot \sin 35.26$$

Nach Mittelung ergibt sich:

$$c_{theor.} = 656.0 \text{ pm}$$

In der Tabelle 8 sind den theoretisch ermittelten Werten für die Gitterkonstanten die experimentell gefundenen gegenübergestellt. Die durchwegs kleineren experimentellen Werte verdeutlichen ebenfalls die Verzerrung des Gitters.

Tab. 8: Theoretische und experimentelle Gitterkonstanten von Ag_2GeS_3

Gitterkonstanten		a[pm]	b[pm]	c[pm]
Ag_2GeS_3	theor.	1205.0	732.0	656.0
	exp.	1179.1	707.9	634.4

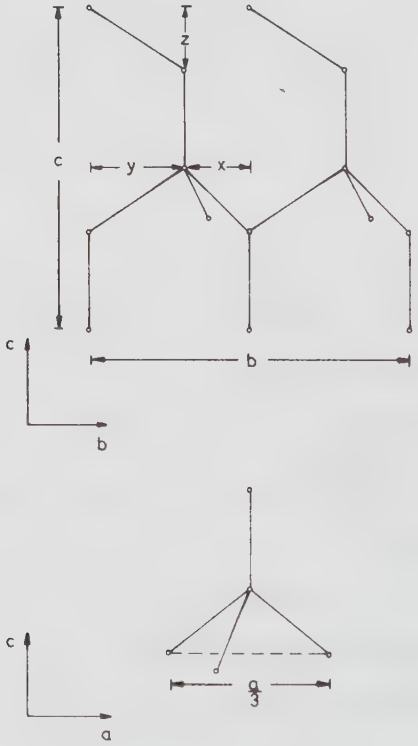


Abb. 7: Modell zur Ermittlung der theoretischen Gitterkonstanten des Ag_2GeS_3

C 3.5. Versuche zur Einkristallzüchtung von Ag_2GeS_3

Wegen der thermischen Instabilität der Verbindung konnten weder durch Tempern (bei 290 °C) noch durch Transportreaktion mit Jod (bei 290 °C) Einkristalle aus der pulverisierten Verbindung Ag_2GeS_3 erhalten werden. Zuletzt wurde noch der Versuch unternommen aus einer Salzschmelze Kristalle zu züchten. Die Temperatur der Schmelze durfte aber 300 °C aus den bekannten Gründen nicht überschreiten. In diesem Temperaturbereich bot sich ein eutektisches Gemisch aus AgI und AgCl an. Widersprüchliche Literaturangaben[52,53] über die Lage des eutektischen Punktes machten eigene DTA-Untersuchungen im eutektischen Bereich notwendig, wonach der eutektische Punkt, in Übereinstimmung mit K. Corwell[53], bei 47 Mol-% AgCl und einer Temperatur von 261 °C liegt.

Ag_2GeS_3 wurde mit der zehnfachen Gewichtsmenge des eutektischen Gemisches AgI/AgCl in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und 12 Stunden bei 280 ° gehalten. Anschließend wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Entfernung der überschüssigen Silberhalogenide erfolgte durch Kochen mit einer KCN-Lösung.

Nach dieser Behandlung hatte sich das eingesetzte Ag_2GeS_3 vollständig in eine schwarz-graue Substanz umgewandelt, deren Guinier-Diagramm (Tabelle 35) sich kubisch (F-zentriert) mit a = 1072.2 (7) pm indizieren ließ. Die Linienabfolge hatte große Ähnlichkeiten mit der der starken Reflexe des Argyrodits (Tabelle 31, Abschnitt G) jedoch lag eine viel höhere Symmetrie vor.

Die Analyse ergab, daß die Substanz Jod enthielt und, was spätere Untersuchungen bestätigten, die Zusammensetzung Ag_7GeS_5I besitzt. Ihre Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Reaktionsgleichung (14):

$$3\ Ag_2GeS_3 + AgI \xrightarrow[280\ ^{o}C]{AgI/AgCl\text{-}Eut.} Ag_7GeS_5I + 2\ GeS_2 \quad (14)$$

Das dabei gebildete GeS_2 hydrolisiert beim Kochen mit KCN-Lösung und geht in die wässrige Phase über. Das eigentliche Ziel des Versuches - die Züchtung von Ag_2GeS_3 - Einkristallen in der Schmelze - wurde nicht erreicht, doch führte der beschriebene Versuch zur neuen Verbindungsklasse Ag_7MS_5X.

D Das System Ag_2S - MS_2 - AgX
(mit M = Si, Ge, Sn; X = Cl, Br, I)

D 1. Allgemeines

Der in Abschnitt C 3.5 beschriebene Versuch führte überraschenderweise zu einer Verbindung, die in enger Beziehung zum Argyrodit -Ag_8GeS_6- steht. Von Interesse für die weiteren Untersuchungen war: die Struktur der neuen Verbindung Ag_7GeS_5I und damit die Frage nach der Verwandtschaft zur Argyroditfamilie, denn ihre Stöchiometrie machte einen Ersatz von Schwefel durch Jod im Anionenteilgitter des Argyrodits deutlich. Der Ersatz des zweiwertigen Schwefels durch das einwertige Jod bedingt für den Ladungsausgleich natürlich weniger Silberkationen. Darüberhinaus war zu klären, welche weiteren Verbindungen der Stöchiometrie Ag_7MS_5X existieren.

D 2. Die Verbindung Ag_7GeS_5I

D 2.1. Strukturbestimmung

Die Darstellung aus Ag_2GeS_3 in der Schmelze aus AgI und AgCl (Abschnitt C 3.5) ließ nur mikrokristalline Substanz entstehen, die jedoch durch Tempern bei 350 °C kristallisiert werden konnte.

Ag_7GeS_5I läßt sich aber auch durch direkte Umsetzung der binären Komponenten Ag_2S, GeS_2 und AgI erhalten. Ein besonders gut

kristallisiertes Produkt wurde bei folgenden Reaktionsbedingungen gewonnen: Aufheizen eines Gemenges von 3 Ag_2S, GeS_2 und AgI auf 700 °C innerhalb von 3 Tagen, eintägige Reaktion bei dieser Temperatur und anschließendes einwöchiges Tempern bei 580 °C.

Zur Strukturbestimmung wurde ein 0.02 x 0.03 x 0.06 mm^3 großer Einkristall ausgewählt. Schwenk- und Weißenbergaufnahmen führten zu einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle mit a = 1072.2 (7) pm, wobei die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus Guinier-Pulverreflexen (Tabelle 35, Abschnitt G) erfolgte. Nach der experimentellen Dichtebestimmung konnte die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle mit Z = 4 bestimmt werden (Abschnitt F 2.3). Die Werte für die Dichte sind Tabelle 11 zu entnehmen. Die Reflexintensitäten wurden an einen automatischen Einkristalldiffraktometer (Huber-Zweikreisdiffraktometer, Rimsting) gemessen. Aus einem Satz von 267 Reflexintensiäten (0kl - 4kl , Θ_{max} = 45 °, MoKα) verblieben nach der Datenreduktion 45 symmetrieunabhängige Reflexe mit der Intensität $I > 2\sigma(I)$. Der Gang der Strukturbestimmung bestätigte schließlich die nach Laue-Symmetrie und Auslöschungen mögliche Raumgruppe $F\bar{4}3m$.

Die Herleitung der Atomparameter erfolgte durch Kombination von Patterson-,Fourier- und Differenzfouriersynthesen[54] und nicht zuletzt - beim Anionengitter - auch durch Vergleich mit bekannten Strukturtypen der Argyroditfamilie. Aus den Maxima der dreidimensionalen Pattersonfunktion ergab sich zunächst folgende Verteilung für Anionen und Germanium:

4 S(1) in 4 a

4 I in 4 c

16 S(2) in 16 e, mit x ~ 0.625

4 Ge in 4 b

Mit dieser Atomverteilung war etwa 33 % des Streuvermögens lokalisiert, der resultierende R-Wert betrug 50 %.

Fourier- und Differenzfouriersynthesen mit diesen lokalisierten Atomen ergaben annähernd gleiche Maxima in den Punktlagen 24 f (x, 0, 0 mit x ~ 0.25) und 24 g (x, 1/4, 1/4, mit x ~ 0). Die Auswertung der Fouriersynthese ließ also zunächst zwei Strukturmodelle zu, wobei einerseits die 24-zählige Punktlage 24 f (Modell I), andererseits 24 g (Modell II) mit Ag-Atomen zu besetzen war. In beiden Fällen sank bei voller Besetzung mit Ag-Atomen, nach Verfeinerung der freien Ortsparameter, der R-Wert auf 27,5 % (Modell I) bzw. 29 % (Modell II).

Für Modell I konnten, nach Auswerten von weiteren Fouriersynthesen, zusätzlich zwei Ag-Atome auf der 16-zähligen Punktlage 16 e (mit x ~ 0.125) und die noch fehlenden zwei Ag-Atome auf 48 h statistisch verteilt werden (Tabelle 9).

Tab. 9: Vorläufiges Strukturmodell I für Ag_7GeS_5I

24 Ag in 24 f, mit x ~ 0.75

2 Ag in 16 e, mit x ~ 0.125

2 Ag in 48 h, mit x ~ 0.60, z ~ 0.40

4 Ge in 4 b

4 S(1) in 4 a

16 S(2) in 16 e, mit x ~ 0.625

4 I in 4 c

Das Strukturmodell I (Tabelle 9) ließ sich isotrop allerdings nur bis zu einem R-Wert von 20 % verfeinern. Bei der Verfeinerung der Ortsparameter fiel besonders auf, daß der freie x - Parameter der S(2)-Atome der 16-zähligen Punktlage 16 e sehr stark vom eingegebenen idealen Wert (x = 0.625) abwich, wodurch sich sehr kurze Schwefel-Schwefel-Abstände (zwischen 300 und 330 pm) und sehr kurze Ge-S(2)-Abstände (186 pm) ergaben.

Für Modell II konnten ebenfalls alle Ag-Atome lokalisiert werden. Außerdem zeigte sich eine Senkung des R-Wertes durch eine Umbesetzung im Anionenteilgitter (Tabelle 10).

Tabelle 10: Vorläufiges Strukturmodell II für Ag_7GeS_5I

24 Ag	in	24 g,	mit	x ~	0
3 Ag	in	24 f,	mit	x ~	0.75
1 Ag	in	16 e,	mit	x ~	0.125
4 Ge	in	4 b			
4 S(1)	in	4 c			
16 S(2)	in	16 e,	mit	x ~	0.625
4 I	in	4 a			

Die isotrope Verfeinerung des Modells II (Tabelle 10) ergab einen R-Wert von 21 %.
Hier fielen bei der Auswertung der Fouriersynthesen besonders die unterschiedlichen Höhen der Fourierpeaks der 24-zähligen Punktlage 24 g auf. Auch hier ergaben sich bei Freigabe des x - Parameters von S(2) in 16 e sehr kurze Schwefel-Schwefel-Abstände (300 - 320 pm), aber große Ge-S(2) Abstände (273 pm).

Die weitere Strukturaufklärung schien zunächst mit Modell I erfolgversprechender zu werden. Überraschenderweise ergab sich eine weitere Senkung des R-Wertes bei statischer Verteilung der 4 Germaniumatome über die Punktlagen 4 b und 4 d (R = 17 %). Bei der Verfeinerung des Ortsparameters von S(2) traten jedoch wieder sehr kurze Schwefel-Schwefel- und Ge-S-Abstände auf. Diese Schwierigkeiten, wie auch die ungewöhnlich hohen isotropen Temperaturfaktoren für die Schwefel- und Germaniumatome verdeutlichten, daß das ermittelte Strukturmodell I die Kristallstruktur des Ag_7GeS_5I noch unvollständig wiedergab.

Bei diesem Stand der Strukturaufklärung erschien in der Literatur die Strukturbeschreibung von Cu_6PS_5Br[55,56]. Das Strukturmodell dieser Verbindung entsprach dem Modell II von Ag_7GeS_5I, jedoch waren die Kupferatome nicht auf 24 g, sondern im wesentlichen statistisch auf die Punktlage 48 h verteilt. Die genaue Durchsicht der Fourier- und Differenzfourier-Maps des Modells II machte wahrscheinlich, daß ein erheblicher Teil des Silbers sich nicht in 24 g (x, 1/4, 1/4 mit $x \sim 0$), sondern in 48 h (x, x, z mit $x \sim 0.25$ und $z \sim 0$) befindet. Weitere, zum Teil eng benachbarte, Silberpunktlagen wurden aus Differenzfouriersynthesen entnommen. Jetzt ließ sich die Verfeinerung ohne Schwierigkeiten durchführen. Sie war allerdings wegen der sehr ausgeprägten Korrelationen, vor allem zwischen Besetzungs- und Temperaturfaktoren bei nur gering besetzten Silberpunktlagen, langwierig.
Nachdem 27.9 Ag-Atome lokalisiert waren, wurde die Verfeinerung bei R = 7.2 % abgebrochen.

Tab. 11: Kristallographische Daten von Ag_7GeS_5I[57]

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
Gitterkonstante	a = 1072.2 (7) pm
Formeleinheiten/EZ	Z = 4
Dichte (röntg.)	6.01 g · cm^{-3}
Dichte (exp.)	5.95 g · cm^{-3}

Besetzte Punktlagen:

4 I	in 4 a		
4 S(1)	in 4 c		
16 S(2)	in 16 e,	mit	x = 0.6195(38)
4 Ge	in 4 b		
12.3(5) Ag(1)	in 48 h,	mit	x = 0.2347(25); z = 0.0233(10)
6.2(7) Ag(2)	in 48 h,	mit	x = 0.2095(48); z = 0.0255(29)
5.4(6) Ag(3)	in 48 h,	mit	x = 0.1747(97); z = 0.0094(66)
1.3(4) Ag(4)	in 24 f,	mit	x = 0.283(18)
1.0(7) Ag(5)	in 48 h,	mit	x = 0.598(23); z = 0.255(25)
1.7(6) Ag(6)	in 48 h,	mit	x = 0.384(23); z = 0.309(30)

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($U_{ij} \cdot 10^{-4}$):

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I	467(56)	467(56)	467(56)			
S(1)	552(22)	552(22)	552(22)			
S(2)	097(50)	097(50)	097(50)	-141(49)	-141(49)	-141(49)
Ge	299(54)	299(54)	299(54)			
Ag(1)	212(70)	212(70)	231(90)	008(52)	008(52)	150(108)
Ag(2)	623(147)	623(147)	076(196)	198(94)	198(94)	439(206)
Ag(3)	189(152)	189(152)	920(335)	042(260)	042(260)	-082(215)
Ag(4)	729(806)	798(537)	798(537)	396(895)		
Ag(5)*	110(34)					
Ag(6)*	250(89)					

R = 0.072

*) isotrope Verfeinerung

Eine nochmalige Überprüfung der Germaniumverteilung in diesem Stadium ergab eindeutig, daß dieses nur die Punktlage 4 b besetzt. Ebenso konnte eine statistische Verteilung von S(1) und I über die Punktlagen 4 a und 4 c ausgeschlossen werden. Damit sind auch schon die wesentlichen Unterschiede zur Cu_6PS_5Br-Struktur angesprochen. Die nach abgeschlossener Verfeinerung erhaltenen Werte für Ortsparameter, Besetzungszahlen und Temperaturfaktoren sind der Tabelle 11 zu entnehmen, ausgesuchte Abstände und Winkel den Tabellen 12 und 13.

D 2.2. Strukturbeschreibung

D 2.2.1 Das Tetraedergerüst

Die Struktur von Ag_7GeS_5I läßt sich am besten durch die Beschreibung des Anionenteilgitters verstehen, das von den Schwefel- und Jodatomen aufgespannt wird. Das Anionengerüst kann nochmals in zwei Untergitter aufgetrennt werden, die einerseits von 16 Schwefelatomen (S(2), Punktlage 16 e) und andererseits von den restlichen 4 Schwefelatomen (S(1), 4 c) sowie den 4 Jodatomen (I, 4 a) gebildet werden.

Die S(2)-Atome spannen ein weitmaschiges Gerüst aus eckenverknüpften, regulären Tetraedern (der Typen T 1 und T 2; weitere Erläuterungen in Abschnitt E 2) auf, das dem Anionengerüst des Cristobalits entspricht (Abbildung 8).
Die verbleibenden Anionen (S(1) und I) füllen nun die Lücken in diesem Tetraedergerüst und bilden selbst ein Tetraedergerüst,

was topologisch identisch ist mit dem Gitter des kubischen Diamants bzw. dem Zinkblendegitter (Abbildung 9).
Beide Gerüste sind in der EZ des Anionengitters von Ag_7GeS_5I gut erkennbar (Abbildung 10).

Diese Anordnung der Anionen läßt zu den schon genannten regulären Tetraedern der S(2)-Atome noch eine Vielzahl weiterer miteinander flächenverknüpfter Tetraeder (der Typen T 3, T 4, T 5 und T 6) aus den verschiedenen Atomen S(2), S(1) und I entstehen. Das idealisierte Anionengitter entspricht exakt dem Gitter der kubischen Laves-Phase des $MgCu_2$-Typs. Die Aufspaltung des Anionengitters der Verbindung in die beiden Subgitter aus S(2)-Atomen einerseits und S(1)- bzw. I-Atomen andererseits ist gerechtfertigt, da die S(1)-und I-Atome sich auch durch hohe anisotrope Temperaturfaktoren von den S(2)-Atomen unterscheiden.

Die Gesamtzahl der Tetraederlücken in der Elementarzelle beträgt 136, davon sind 8 regulär (T 1 bzw. T 2), die übrigen unterschiedlich stark verzerrt. In Abschnitt E 1 und E 2 wird das Tetraedergerüst noch ausführlich diskutiert.

D 2.2.2. Die Verteilung der Kationen

Die 4 Ge-Atome in der EZ besetzen die Hälfte der 8 regulären Tetraederlücken und zwar werden die Lücken des Typs T 1 besetzt, während die Lücken des Typs T 2 leer bleiben. Für die 28 Silberatome der Elementarzelle stehen somit 128 (verzerrte) Tetraederlücken zu Verfügung. Mit unterschiedlicher Wahrscheinlich-

keit werden die Tetraederlücken der Typen T 3, T 5 und T 6 (Abbildung 11) statistisch besetzt, jedoch ist die statistische Lage der Silberatome selten die Tetraedermitte. Sie weichen in vielen Fällen auf eine Tetraederfläche oder Tetraederkante aus (Tabellen 14,15). Die Koordinationszahlen ändern sich somit von 4 über 3 + 1 nach 3, oder von 4 über 2 + 1 + 1 nach 2 (Tabelle 12). Diese Koordinationszahlen sind für die Strukturchemie des einwertigen Silbers charakteristisch.

Die statistische Besetzung der Tetraederlücken mit Silberatomen bringt eine Reihe sehr kurzer Ag-Ag-Abstände mit sich. Dabei muß man allerdings beachten, daß die gefundenen Besetzungszahlen der z. T. nahe benachbarten Punktlagen nur das statistische Mittel über den ganzen Kristall angeben. Sie sagen nichts über die physikalische Realität aus, jedoch ist in Analogie zu anderen kubisch-flächenzentrierten Vertretern der Argyroditfamilie auch für Ag_7GeS_5I ein merkliches Ionenleitvermögen zu erwarten, was unter E 3 noch näher betrachtet wird.

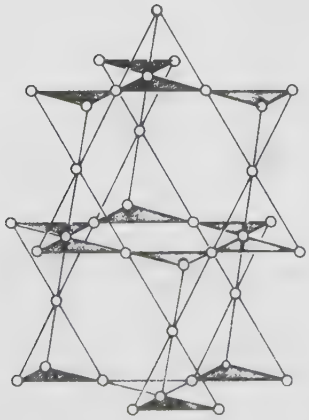


Abb. 8: Anionengerüst der S(2)-Atome der Verbindung Ag_7GeS_5I (Anionengerüst des Cristobalits)

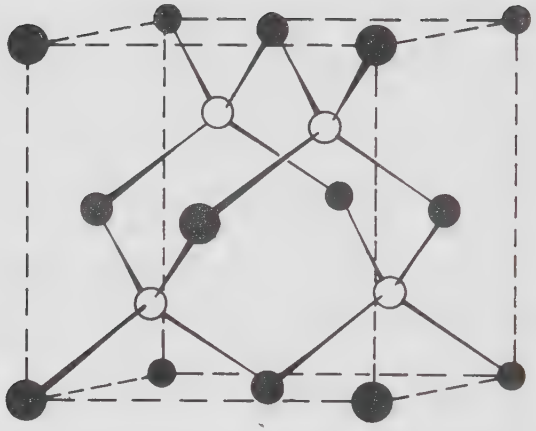


Abb. 9: Anionengerüst der I- und S(1)-Atome der Verbindung Ag_7GeS_5I

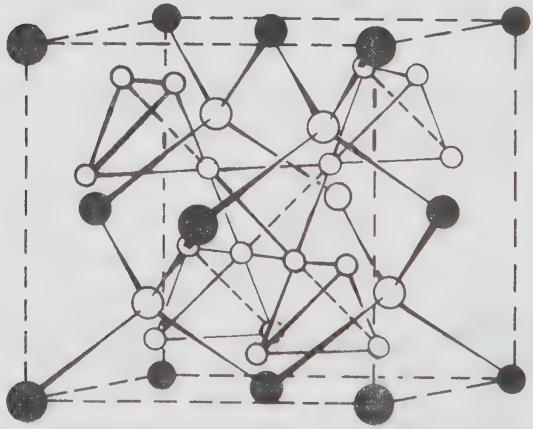


Abb. 10: Anionengitter der Verbindung Ag_7GeS_5I

Tab. 12: Kürzeste Ge-S-, Ag-S- bzw. Ag-I-Abstände

Atom	TL Typ	KZ	$S1^{I}$	I^{I}	$S2^{I}$	$S2^{II}$	$S2^{III}$	S^{IV}	$S2^{V}$	$S2^{VI}$	$S2^{VIII}$
Ge	1	4			221.9	221.9	221.9	221.9			
Ag 1	6	3	244.2	(356.7)					251.3	251.3	
Ag 2	6	3+1	248.4	318.8					259.0	259.0	
Ag 3	6	4	282.1	265.1					267.0	267.0	
Ag 4	5	2+1		303.5						209.1	209.1
Ag 5	5	3+1	229.8	311.4		270.7	270.7				
Ag 6	3	3	212.9		(332.7)	263.8	263.8				

Tab. 13: Bindungswinkel der Ag-S- bzw. Ag-I-Bindungen

Atom	Typ der TL	beteiligte Anionen	Bindungen	Bindungswinkel
		$S1^{I}$	$S1^{I}$-Ag-$S2^{VI}$	126.71
Ag 1	6	$S2^{VI}$	$S1^{I}$-Ag-$S2^{V}$	126.71
		$S2^{V}$	$S2^{VI}$-Ag-$S2^{V}$	103.91
		$S1^{I}$	$S1^{I}$-Ag-$S2^{VI}$	121.53
Ag 2	6	$S2^{VI}$	$S1^{I}$-Ag-$S2^{V}$	121.53
		$S2^{V}$	$S1^{I}$-Ag-I^{I}	109.23
		I^{I}	$S2^{VI}$-Ag-I^{I}	100.65
			$S2^{V}$-Ag-I^{I}	100.65
		I^{I}	I^{I}-Ag-$S2^{VI}$	114.06
Ag 3	6	$S2^{VI}$	I'-Ag-$S2^{V}$	114.06
		$S2^{V}$	I'-Ag-$S1^{I}$	116.05
		$S1^{I}$	$S2^{VI}$-Ag-$S2^{V}$	95.65
			$S2^{V}$-Ag-$S1^{I}$	107.47
		$S2^{VIII}$	$S2^{VIII}$-Ag-$S2^{VI}$	120.09
Ag 4	5	$S2^{VI}$	S_2^{VIII}-Ag-I^{I}	119.96
		I^{I}	S_2^{VI}-Ag-I^{I}	119.96
		$S1^{II}$	$S1^{II}$-Ag-$S2^{III}$	124.26
Ag 5	5	$S2^{II}$	$S1^{II}$-Ag-S_2^{II}	124.26
		$S2^{III}$	$S1^{II}$-Ag-I^{II}	117.35
		I^{II}	$S2^{II}$-Ag-$S2^{III}$	84.04

Fortsetzung Tab. 13:

Atom	Typ der TL	beteiligte Anionen	Bindungen	Bindungswinkel
Ag 6	3	$S1^{I}$	$S1^{I}$-Ag-$S2^{III}$	136.28
		$S2^{III}$	$S1^{I}$-Ag-$S2^{II}$	136.28
		$S2^{II}$	$S2^{III}$-Ag-$S2^{II}$	86.75

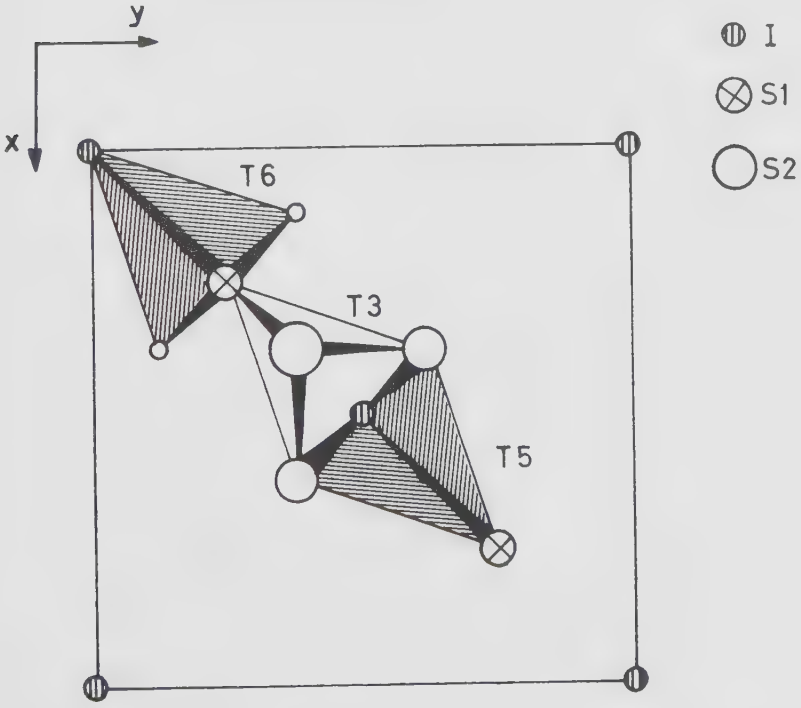


Abb. 11: Die besetzten Tetraederlücken der Verbindung Ag_7GeS_5I (Projektion entlang [001])

Tab. 14: Auslenkungen*) der Ag-Atome aus den Tetraederschwerpunkten

TL-Typ	Koordinaten der TL-Schwerp.	ΔAg1	ΔAg2	ΔAg3	ΔAg4	ΔAg5	ΔAg6
T 6	0.1875 0.1875 0.0028	0.0472 0.0472 0.0205 [74.87]	0.0220 0.0220 0.0227 [41.29]	0.0128 0.0128 0.0066 [20.66]			
T 5	0.5625 0.5625 0.2528				0.0625 0.0625 0.0303 [100.18]	0.0360 0.0360 0.0021 [54.63]	
T 3	0.4076 0.4076 0.4076						0.0236 0.0236 0.0984 [111.41]

*) Die Auslenkungen ΔAg sind in Bruchteilen der Gitterkonstanten angegeben. Die in[ ] gesetzten Werte entsprechen den Auslenkungen in pm

Tab. 15: Die 6 verschiedenen Tetraedertypen der Verbindung Ag_7GeS_5I

Typ der TL	Atome	Koordinaten x	y	z	Schwerpunktskoord. x	y	z
T 1	$S2^{I}$	0.3805	0.3805	0.6195	0.50	0.50	0.50
	$S2^{II}$	0.3805	0.6195	0.3805			
	$S2^{III}$	0.6195	0.3805	0.3805			
	$S2^{IV}$	0.6195	0.6195	0.6195			
T 2	$S2^{V}$	0.1195	0.3805	0.8805	0.25	0.25	0.75
	$S2^{VI}$	0.3805	0.1195	0.8805			
	$S2^{VII}$	0.1195	0.1195	0.6195			
	$S2^{I}$	0.3805	0.3805	0.6195			
T 3	$S1^{I}$	0.25	0.25	0.25	0.408	0.408	0.408
	$S2^{III}$	0.6195	0.3805	0.3805			
	$S2^{II}$	0.3805	0.6195	0.3805			
	$S2^{I}$	0.3805	0.3805	0.6195			
T 4	I^{I}	0	0	0	0.155	0.155	0.845
	$S2^{VII}$	0.1195	0.1195	0.6195			
	$S2^{V}$	0.1195	0.3805	0.8805			
	$S2^{VI}$	0.3805	0.1195	0.8805			

Fortsetzung Tab. 15:

Typ der TL	Atome	Koordinaten x	y	z	Schwerpunktskoord. x	y	z
T 5	$S1^{II}$	0.75	0.75	0.25	0.563	0.563	0.253
	I^{II}	0.50	0.50	0			
	$S2^{II}$	0.3805	0.6195	0.3805			
	$S2^{III}$	0.6195	0.3805	0.3805			
T 6	$S1^{I}$	0.25	0.25	0.25	0.188	0.188	0.503
	I^{I}	0	0	0			
	$S2^{VI}$	0.3805	0.1195	0.8805			
	$S2^{V}$	0.1195	0.3805	0.8805			

D 3. Weitere Ag_7MS_5X-Verbindungen

Von Ag_7GeS_5I sollten sich, durch isomorphen Ersatz des Jods bzw. des Germaniums durch entsprechende Hauptgruppenelemente, eine Reihe isotyper Verbindungen der allgemeinen Stöchiometrie Ag_7MS_5X ableiten lassen. Entsprechende Versuche wurden analog Abschnitt D 2.1 durchgeführt, wobei Gleichung (15) die eingesetzten Stoffe sowie die stöchiometrischen Verhältnisse wiedergibt (mit M = Si, Ge, Sn; X = Cl, Br, I).

$$(15)\quad 3\ Ag_2S + AgX + M + 2\ S \longrightarrow Ag_7MS_5X$$

Mit Ausnahme der entsprechenden Chloroverbindungen konnten tatsächlich die erwarteten Verbindungen synthetisiert werden (Tabelle 16).

Für die Chloroverbindungen wurden anschließend noch verschiedene Reaktionsbedingungen zur Darstellung untersucht; es entstanden jedoch immer nur Gemische, aus denen röntgenographisch hauptsächlich Argyrodit und Silberchlorid nachgewiesen werden konnten. So wurde u. a. die Reaktion bei einer Temperatur von 820 °C (3 Tage) durchgeführt, die Schmelze schnell auf Zimmertemperatur abgeschreckt um eine eventuelle Entmischung der Komponenten zu vermeiden, jedoch ohne Erfolg.

Die Jodo- bzw. Bromoverbindungen sind alle zu Ag_7GeS_5I isotyp, mit kubisch-flächenzentrierten Gittern der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Die Gitterkonstanten der Verbindungen sind in Tabelle 16 zusammengefaßt, die Indizierung der d-Werte in den Tabellen 37 bis 41 (Abschnitt G).

Tab. 16: Gitterkonstanten der Ag_7MS_5X - Verbindungen[46]

Verbindung	Gitterkonstanten in pm
Ag_7SiS_5I	1072.0 (9)
Ag_7GeS_5I	1072.2 (7)
Ag_7SnS_5I	1082.3 (4)
Ag_7SiS_5Br	1058.8 (7)
Ag_7GeS_5Br	1065.6 (4)
Ag_7SnS_5Br	1077.8 (3)

E Diskussion von Struktur und Eigenschaften der Argyrodit-strukturfamilie

E 1. Allgemeines zum Aufbau dichter Strukturen

Die meisten der bisher bekannten Silberchalkogenide lassen sich von dichtesten Kugelpackungen der Anionen ableiten. Die in den Kugelpackungen auftretenden Lücken (Tetraeder- und Oktaederlücken) werden durch die Kationen besetzt. Häufig treten reine Tetraederstrukturen, also Varianten der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur auf. Eine geordnete Variante der Wurtzitstruktur konnte auch für das Silberthiogermanat Ag_2GeS_3 nachgewiesen werden, wie in Abschnitt C 3 beschrieben.

In einer dichtesten Kugelpackung (aus gleich großen Atomen) treten Tetraeder- und Oktaederlücken auf und zwar bei N Atomen 2 N Tetraeder- und N Oktaederlücken. Die Koordinationszahl eines beliebigen Atoms der Kugelpackung ist 12 - diese Zahl entspricht der Höchstzahl starrer Kugeln, die man mit einer Kugel gleicher Größe in Berührung bringen kann - und die Polyeder die diese 12 Nachbarn bilden haben in der kubisch dichtesten Kugelpackung (KdKP) die Gestalt eines Kubooktaeders (Abbildung 12), in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (HdKP) die des Zwillingskubooktaeders (Abbildung 13). Beide Polyeder haben 8 Dreiecksflächen und 6 Quadratflächen.
Das Gitter (KdKP oder HdKP) kann dann durch Stapelung dieser Polyeder im Raum gebildet werden, wobei jedes Atom eines Polyeders ein anderes Polyeder gleichzeitig zentriert. Die vorhandenen Dreiecks- und Quadratsflächen bedingen dann

Tetraeder- und Oktaederlücken als kleinste Lücken zwischen den sich berührenden Kugeln.

Ein anderes Bauprinzip als das der dichtesten Kugelpackungen, wie wir es bei den Metallen kennen, liegt bei vielen intermetallischen Verbindungen vor, in deren Gittern Atome unterschiedlicher Größe vorliegen. Da sich das Anionengerüst der Argyroditstrukturfamilie aus der kubischen, intermetallischen Laves-Phase des $MgCu_2$-Typs ableiten läßt, soll hier kurz das Packungsprinzip der Atome in intermetallischen Phasen erläutert werden.

Die Zwölferkoordination, mit den oben erwähnten Polyedern der dichtesten Kugelpackungen, ist auch dann noch möglich, wenn die Zentralkugel bis zu 10 % kleiner ist als die sie umgebenden Kugeln. Diese befinden sich dann aber an den Ecken eines regulären Ikosaeders, eines Körpers mit 20 Dreiecksflächen (Abbildung 14). Das Ikosaeder kann als pentagonales Antiprisma betrachtet werden mit zwei weiteren Zentren über den Mittelpunkten der gegenüberliegenden Fünfecke. An der Oberfläche eines solchen Ikosaeders liegt sogar eine dichtere Packung vor als in den dichtesten Kugelpackungen, jedoch verbietet die 5-zählige Symmetrie des Ikosaeders ein räumliches Gitter, das nur aus Ikosaedern gepackt wäre.

Topologisch dicht gepackte Strukturen, mit ausschließlich vorhandenen Tetraederlücken, können, was erstmals von Kasper[58] erkannt wurde, von Atomen mit ikosaedrischer Koordination gebildet werden, wenn gleichzeitig noch andere Atome mit höheren

Koordinationspolyedern um sich vorhanden sind. Diese Frank-Kasper-Polyeder[59] erfüllen folgende Bedingungen:

1. Sie sind ausschließlich von gleichseitigen Dreiecken begrenzt.
2. Alle Oberflächenatome haben die Oberflächenzahl fünf oder sechs.
3. Keine zwei Atome mit der Oberflächenzahl sechs dürfen benachbart sein.

Mit diesen Bedingungen sind nur die Polyeder mit 12, 14, 15 und 16 Ecken möglich (Tabelle 17).

Tab. 17: Frank-Kasper-Polyeder[60]

Typ	KZ 12	KZ 14	KZ 15	KZ 16
Zahl d. Ecken mit Oberflächenkoordination				
5	12	12	12	12
6	—	2	3	4
Zahl der Dreiecksflächen	20	24	26	28
Zahl der Kanten	30	36	39	42

Frank und Kasper[59] zeigten, daß verschiedene intermetallische Phasen (Laves-Phasen, Cr_3Si-Phasen etc.) und auch die Strukturen von Gashydraten als Anordnung von AB_Z-Polyedern (A = Zentralatom, Z = 12, 14, 15 und 16) verstanden werden können. Dabei führt die dreidimensionale Verknüpfung solcher Frank-Kasper-Polyeder immer dann zu einer dichten Struktur, die nur noch Tetraederlücken enthält, wenn jedes Atom eines Frank-Kasper-Polyeders gleichzeitig ein anderes Frank-Kasper-Polyeder zentriert.

Häufig tritt in intermetallischen Phasen die Kombination von Polyedern mit den Koordinationszahlen 12 bzw. 16 auf, da die Abstände zwischen A- und B-Atomen in diesen Polyedern sich weniger von den B-B-Abständen unterscheiden als bei den Polyedern der KZ 14 bzw. 15. Der 16-Polyeder (Friauf-Polyeder) läßt sich als Tetraederstumpf beschreiben, über dessen vier Sechseckflächen sich vier Zentren befinden (Abbildung 15).

E 2. Das Strukturprinzip des Anionengerüsts

Das Anionengerüst der kubischen Argyroditstruktur leitet sich von der intermetallischen $MgCu_2$-Struktur wie folgt ab: Die Anionen nehmen die Plätze der Metallatome Mg bzw. Cu ein. Die dichte Packung der Anionen, aufgebaut aus Frank-Kasper-Polyedern (12- und 16-Polyeder), läßt ausschließlich Tetraederlücken zwischen sich berührenden Anionen entstehen.

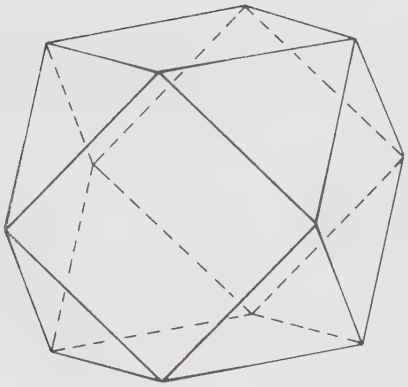


Abb. 12: Koordinationspolyeder der kubisch dichtesten Kugelpackung

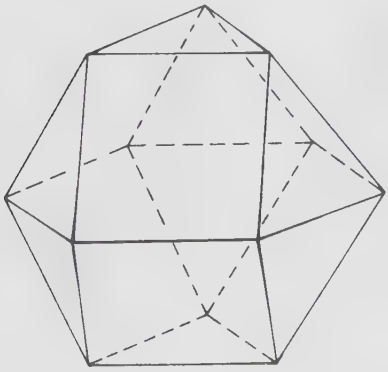
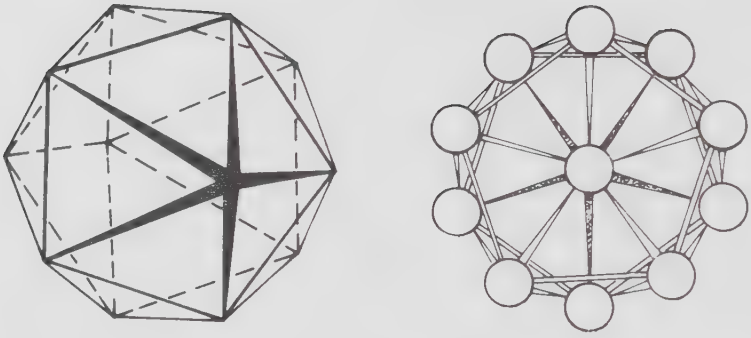
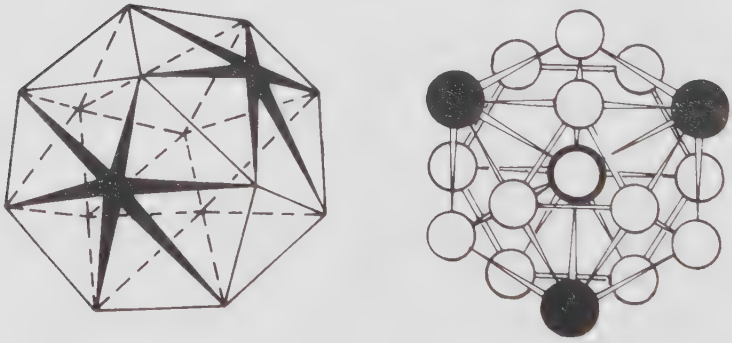


Abb. 13: Koordinationspolyeder der hexagonal dichtesten Kugelpackung



a b

Abb. 14: Ikosaeder (a) und seine Projektion (b)
entlang der fünfzähligen Achse



a b

Abb. 15: Friauf-Polyeder (a) und seine Projektion (b)
entlang der sechszähligen Achse

Die vollständige Argyroditstruktur wird dann durch Auffüllen der Tetraederlücken im Anionengerüst mit der zum Ladungsausgleich erforderlichen Anzahl von Kationen (M^{IV} = Si, Ge, Sn; M^{V} = P; A^{I} = Ag, Cu) erhalten.

Zunächst soll mit Hilfe der $MgCu_2$-Struktur die Zahl sowie die Art (ob regulär oder verzerrt) der Tetraederlücken in der EZ ermittelt werden. Anschließend wird dann dieses Modell auf die Verbindung Ag_7GeS_5I übertragen und an dieser Verbindung die verschiedenen Tetraederlücken demonstriert. Ag_7GeS_5I eignet sich besonders wegen der kubischen Struktur und wegen des gemischten Anionengitters gut zur Demonstration der Struktur der Argyroditstrukturfamilie.

Die Anzahl der Tetraederlücken in der EZ der Verbindung $MgCu_2$ wird folgendermaßen ermittelt:
In der EZ befinden sich 24 Atome, 8 von der Sorte A (Mg) und 16 der Sorte B (Cu).

Die B-Atome (KZ 12) haben 6 nächste B- und
6 nächste A-Nachbarn.

Jedes B-Atom ist also Zentrum eines Ikosaeders (20 Dreiecksflächen, Abbildung 14).

Die A-Atome (KZ 16) haben 4 nächste A- und
12 nächste B-Nachbarn.

Jedes A-Atom ist also Zentrum eines Friauf-Polyeders (28 Dreiecksflächen, Abbildung 15).

Die Berechnung der Anzahl der Tetraederlücken in der EZ erfolgt über die Zahl der Dreiecksflächen; da jedes Tetraeder 4 Dreiecksflächen hat muß die Zahl der Dreiecksflächen durch 4 dividiert werden, um die Anzahl der Tetraederlücken zu erhalten:

Atome		Anzahl		Flächner		Zahl d. Dreiecksfl.		Zahl d. TL
A	x	8	x	28	=	224/4	=	56
B	x	16	x	20	=	320/4	=	80

Damit ergeben sich 136 Tetraederlücken in der Elementarzelle.

Da sowohl Ikosaeder als auch Friauf-Polyeder aus unterschiedlichen Atomen aufgebaut sind, werden auch die sich ergebenden Tetraederlücken in unterschiedlicher Weise aus A- und B-Atomen gebildet.

Tetraederlücken im Ikosaeder (um B):

2 TL gebildet aus [4 B]
6 TL gebildet aus [1 A und 3 B]
12 TL gebildet aus [2 A und 2 B]

Tetraederlücken im Friauf-Polyeder (um A):

4 TL gebildet aus [1 A und 3 B]
24 TL gebildet aus [2 A und 2 B]

Wegen der Flächenverknüpfung aller Tetraeder, die diese 12- und 16-Polyeder aufbauen, muß die Gesamtzahl der Tetraeder durch 4 dividiert werden um die Anzahl der Tetraeder in der

EZ zu erhalten. Bei 16 B- bzw. 8 A-Atomen ergibt das:

2 x 16	= 32 : 4	= 8 TL	aus	[4 B]
6 x 16	= 96 : 4	= 24 TL	aus	[1 A + 3 B]
12 x 16	= 192 : 4	= 48 TL	aus	[2 A + 2 B]
4 x 8	= 32 : 4	= 8 TL	aus	[1 A + 3 B]
24 x 8	= 192 : 4	= 48 TL	aus	[2 A + 2 B]

Die 136 Tetraederlücken in der EZ des $MgCu_2$ werden also folgendermaßen zusammengesetzt:

8 Tetraeder	gebildet aus	[4 B]
32 Tetraeder	gebildet aus	[1 A + 3 B]
96 Tetraeder	gebildet aus	[2 A + 2 B]

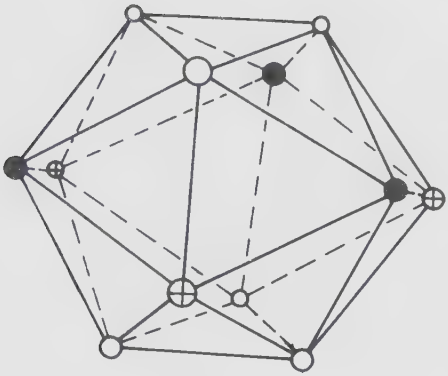
Das idealisierte Anionengitter der Verbindung Ag_7GeS_5I - als Vertreter der Argyroditfamilie mit gemischtem Anionengitter - ist identisch mit dem Gitter des $MgCu_2$. Die 8 großen Kationen (Mg) werden durch die 8 "großen" Anionen (S(1) und I), die 16 kleinen Kationen (Cu) durch die 16 "kleinen" Anionen (S(2)) ersetzt. In Tabelle 18 sind die Abstände in den Anionenpolyedern zusammengefaßt und Abbildung 16 zeigt diese Polyeder. Den Anionen S(1) bzw. I kann ein größerer effektiver Radius als den S(2)-Anionen zugeschrieben werden, da deutliche Unterschiede in den anisotropen Temperaturfaktoren bestehen (Tab. 11, Abschnitt D 2.2.2), wobei die I-Anionen an sich schon einen größeren Radius als die S(2)-Ionen haben. Auch bei Vertretern der Argyroditstrukturfamilie mit scheinbar einheitlichen Anionen, wie z. B. Ag_8GeTe_6 [36,61], zeigen sich diese Unter-

schiede in den anisotropen Temperaturfaktoren der Te-Anionen, so daß auch hier 8 "große" und 16 "kleine" Te-Anionen diskutiert werden. Das Radienverhältnis in der kubischen Laves-Phase ist bei optimaler Packung $r_A:r_B = \sqrt{3} : \sqrt{2} = 1.225$. Bei $MgCu_2$ beträgt es 1.25, bei Ag_7GeS_5I ist das Verhältnis (I : S(2)) 1.23. Da nur 4 Jodatome vorhanden sind, müssen die 4 S(1)-Atome, die ebenfalls zu den "großen" Anionen gezählt werden, einen hohen Temperaturkoeffizienten aufweisen.

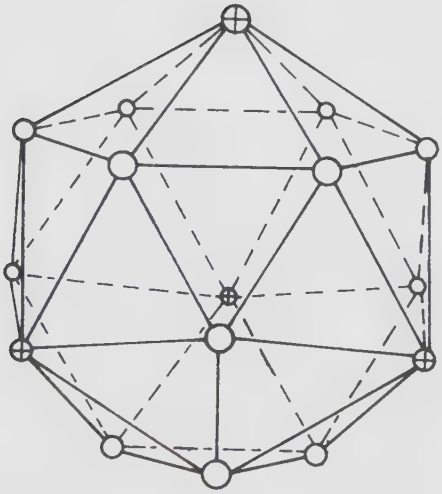
Die 136 Tetraederlücken in der kubischen Elementarzelle des Ag_7GeS_5I können in 6 verschiedene Gruppen eingeteilt werden (Tabelle 19). Ganz analog kann dies für die kubischen Vertreter der Argyroditfamilie mit scheinbar einheitlichem Anionengitter geschehen. In Abbildung 17 sind die geometrischen Verhältnisse in den verschiedenen Tetraederlücken der Verbindung Ag_7GeS_5I explizit wiedergegeben.

Tab. 18: Atomabstände (in pm) in den Anionenpolyedern der Verbindung Ag_7GeS_5I

Atom im Zentrum	Polyeder	KZ	beteiligte Atome	S(1)	I	S(2)
S(1)	Friauf-Polyeder (verzerrt)	16	4I, 12S(2)		464.3	442.8
I	Friauf-Polyeder (verzerrt)	16	4S(1), 12S(2)	464.3		446.4
S(2)	Ikosaeder (verzerrt)	12	3S(1), 3I, 3S(2), 3S(2)	442.8	446.4	362.4 395.7

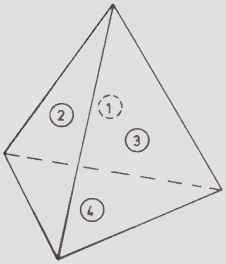


a



b

Abb. 16: Ikosaeder um S(2) (a) und Friauf-Polyeder um I (b) in der Verbindung Ag_7GeS_5I



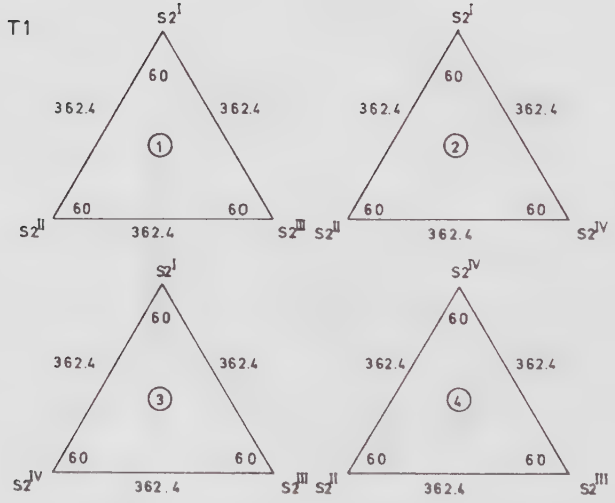
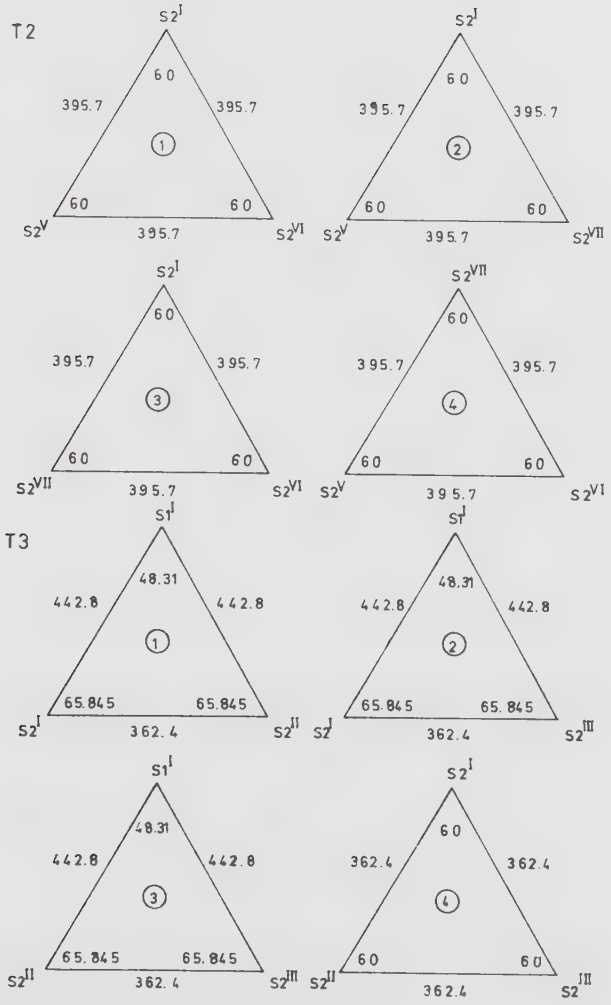
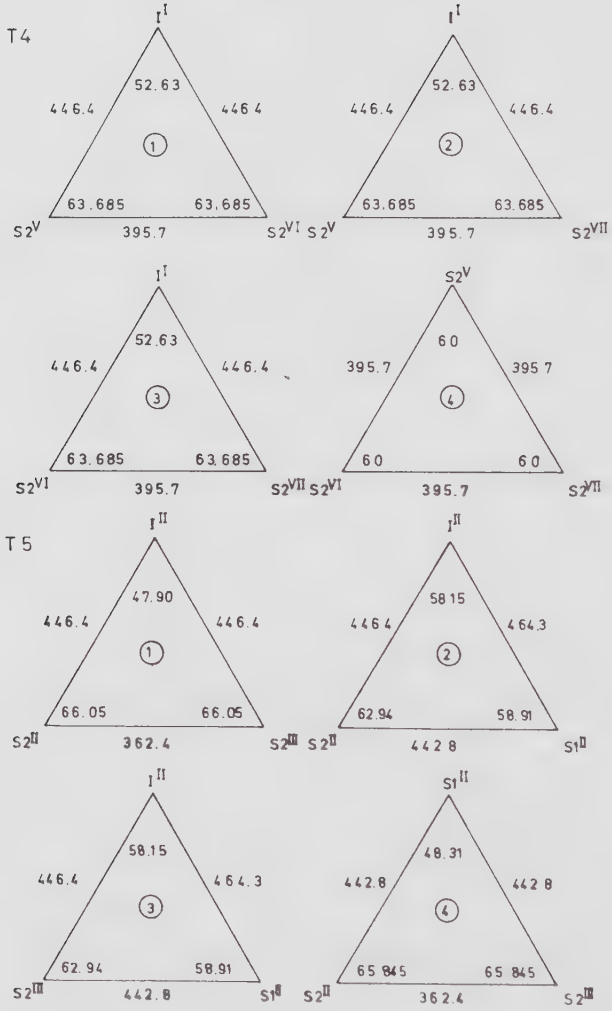


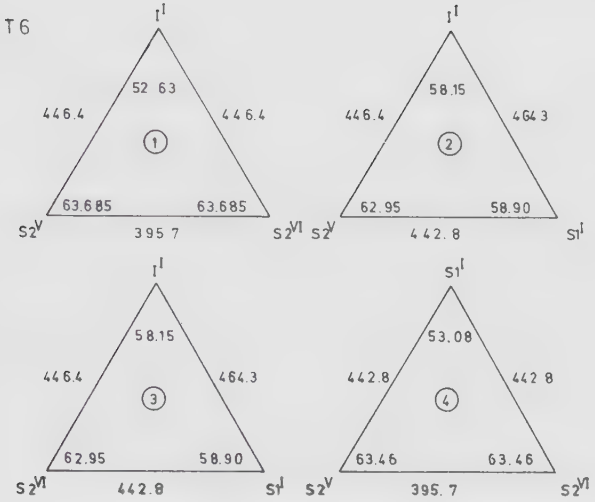
Abb. 17: Geometrische Verhältnisse in den Tetraederlücken der Verbindung Ag_7GeS_5I



Fortsetzung Abb. 17



Fortsetzung Abb. 17



Fortsetzung Abb. 17

Tab. 19: Tetraederlücken im Anionengitter des Ag_7GeS_5I

Typ d. TL	Anzahl	beteiligte Atome
T 1	4	$S2^{I}$, $S2^{II}$, $S2^{III}$, $S2^{IV}$
T 2	4	$S2^{V}$, $S2^{VI}$, $S2^{VII}$, $S2^{I}$
T 3	16	$S1^{I}$, $S2^{I}$, $S2^{II}$, $S2^{III}$
T 4	16	I^{I}, $S2^{V}$, $S2^{VI}$, $S2^{VII}$
T 5	48	I^{II}, $S1^{II}$, $S2^{II}$, $S2^{III}$
T 6	48	I^{I}, $S1^{I}$, $S2^{V}$, $S2^{VI}$

E 3. Die Kationenverteilung

Bei ternären (bzw. quaternären) Chalkogeniden (bzw. Chalkogenid-Halogeniden) können die Frank-Kasper-Polyeder als Strukturelemente des dichtgepackten Anionengerüsts eine ähnliche Bedeutung haben wie die Kubooktaeder als Bauelemente der Anionengerüste, die sich von dichtesten Kugelpackungen ableiten. Im Bereich der kationenreichen Chalkogenide scheinen sie sogar bevorzugt zu sein. Die geometrisch-ideale Anordnung der Anionen ist so günstig, daß sie auch bei Variation der chemischen Zusammensetzung der Anionen - und damit manchmal auch der Veränderung der Kationenzahl - erhalten bleibt. Ag_8GeTe_6, Ag_7GeS_5I und Cu_6PS_5Br haben das gleiche Anionengitter, wobei in der Elementarzelle 32, 28 bzw. 24 einwertige Kationen untergebracht werden. Auch die neu synthetisierte Verbindung Ag_6PS_5Br[62] hat das gleiche Anionengitter.

Das Anionengerüst der Argyroditstrukturfamilie hat 6 verschiedene Gruppen von Tetraederlücken, die sich in den Volumina und damit in den energetischen Verhältnissen für die Kationen unterscheiden.
Die formal 4- bzw. 5-wertigen Kationen (M^{IV} = Si, Ge und Sn; M^{V} = P) unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften von den 1- bzw. 2-wertigen Kationen (A^{I} = Ag, Cu; A^{II} = Cd). So besetzen die 4 Germaniumatome in der Elementarzelle des Ag_7GeS_5I erwartungsgemäß die Tetraederlücken mit dem kleinsten Volumen (Typ T 1). Unbesetzt bleiben die vier anderen regulären Tetraeder mit dem etwas größeren Volumen (Typ T 2).

Dieser strukturelle Befund - Ge (allgemein M^{IV} bzw. M^{V}) in regulär-tetraedrischer Koordination - steht mit den chemischen Eigenschaften dieses Elements in Einklang.

Für die Ag-Ionen (für Cu- bzw. Cd-Ionen gilt das gleiche) stehen in der EZ 128 verzerrte Tetraederlücken zur Verfügung, die sich in 4 Gruppen (T 3 bis T 6) einteilen lassen. Nach Auswerten der Kationenverteilung in den kubischen, argyroditanalogen Verbindungen ist klar erkennbar, daß die Ag-Ionen fast ausschließlich die Tetraederlücken der Typen T 5 und T 6 besetzen, während die Tetraeder der Typen T 3 und T 4 in erster Näherung leer bleiben. T 5 und T 6 haben größere Volumina als T 3 und T 4, was scheinbar den Aufenthalt der Ag-Ionen energetisch begünstigt.

Auffallend ist, daß bei den kubischen, argyroditanalogen Verbindungen mit chemisch einheitlichem Anionenteilgitter (z. B. Ag_8GeTe_6) die Lücken T 5 und T 6 mit fast gleicher Häufigkeit besetzt werden (40.4 % gegenüber 59.6 %), während bei den Anionenteilgittern mit zwei chemisch unterschiedlichen Anionen - z. B. Ag_7GeS_5I[57], Cu_6PS_5Br[56] und $Cd_{13}P_4S_{22}I_2$[63] - die T6-Lücken deutlich bevorzugt gegenüber den T5-Lücken von den entsprechenden Kationen besetzt werden (85.5 %, 91.6 % und 100 %).

Bei den Verbindungen Ag_8MX_6, mit chemisch einheitlichen Anionen, bietet also das Anionengerüst in der EZ 96 energetisch nahezu äquivalente Tetraederlücken für 32 Ag-Ionen, d. h. 32 mit Kationen besetzte Lücken stehen 64 unbesetzten Lücken gegenüber. Man kann also im Kationenteilgitter der Ag_8MX_6-Verbindungen vereinfacht von einer AL_2-"Legierung" sprechen, wobei die

Komponente A den Silberionen und die "Komponente" L den Leerstellen (unbesetzte TL) entspricht.

Beim Cu_6PS_5Br, also einem Vertreter mit gemischtem Anionenteilgitter, besetzen die Cu-Ionen bevorzugt (91.6 %) die T6-Lücken. 22 Cu-Ionen können sich also auf 48 äquivalente Lücken verteilen, was in erster Näherung einer AL-"Legierung" entspricht. Da jedoch auch die T5-Lücken zum Teil besetzt werden, also energetisch mit den T6-Lücken vergleichbar sind, stehen den 24 Cu-Atomen in der EZ insgesamt 96 Lücken zur Verfügung, was einer AL_3-"Legierung" entspricht.

Beim Ag_7GeS_5I sind 28 Ag-Atome in der EZ; davon verteilen sich 24 (exakt 23.9) auf die 48 äquivalenten T6-Lücken (AL-"Legierung"). Wenn man, wie beim Cu_6PS_5Br, das erweiterte Modell mit den 96 fast äquivalenten Lücken (T5 und T6) zugrunde legt, über die sich die 28 Ag-Atome (exakt 26.2) verteilen können, so ergibt sich in erster Näherung eine "Legierung" vom Typ $AL_{2.43}$ ($A_{28}L_{68}$).

Das Bild der "Legierung" für das Kationenteilgitter darf jedoch nicht statisch gesehen werden; vielmehr können die Ag-Ionen (gleiches gilt für die Cu-Ionen) ihre Plätze wechseln - die Tetraederlücken sind flächenverknüpft und energetisch nahezu äquivalent! Diese Platzwechselvorgänge verlaufen wegen der dichten Struktur kooperativ, also unter Beteiligung der um die Ruhelage schwingenden Anionen, die dann ebenfalls kurzzeitige Konfigurationsänderungen erfahren. Einen Hinweis dafür geben auch die relativ hohen anisotropen Temperaturfaktoren der "großen" Anionen S(1) bzw. I. Derartige Platzwechselvorgänge

der Ag-Ionen können Beiträge zur spezifischen Wärme der Substanz bedeuten, solange sich das System (hier das Kationenteilgitter) nicht im Gleichgewicht befindet.

Tatsächlich konnten durch Messungen der spezifischen Wärmen (in Abhängigkeit von der Temperatur) bei den Verbindungen Ag_8MX_6 - Näheres unter E 5.1 - zum Teil überhöhte Werte für die Molwärmen festgestellt werden. Man kann dies mit einem Konfigurationsanteil der Ag-Atome zusätzlich zum Vibrationsanteil zur spezifischen Wärme der Substanz diskutieren[64]. Die c_p-Werte sollten, nachdem die Unordnung der Kationen vollkommen beendet ist (die kritische Temperatur fällt allerdings manchmal erst mit der Temperatur des Schmelzpunktes zusammen), wieder "normal" - im Sinne des Dulong-Petitschen Gesetzes - sein.

Röntgenographisch sind die leicht beweglichen Silberionen außerordentlich schwer erfaßbar, was sich z. B. in relativ großen Standardabweichungen der Ortsparameter äußert. Der röntgenographische Befund ergab, daß in allen Fällen die Ag- bzw. Cu-Ionen überwiegend aus den Schwerpunkten der Tetraederlücken auf die Tetraederflächen bzw. Tetraederkanten hin verschoben sind. (Tabelle 14, Abschnitt D 2.2.2). Diese Verschiebungen sind signifikant und werden durch eng benachbarte Punktlagen beschrieben, die statistisch besetzt sind, wodurch sich formal sehr kurze Ag-Ag-Abstände ergeben. Die gefundenen Besetzungszahlen der benachbarten Punktlagen stellen aber nur das statistische Mittel über einer Vielzahl von Elementarzellen des ganzen Kristalls dar. Dieser Zustand läßt sich u. a. mit einer Domänenstruktur mit variablen Domänenwänden beschreiben. Innerhalb

der Domänen treten nur "normale" Ag-Ag-Abstände auf, die mit den im Metall gefundenen Werten (ca. 288 pm[41]) vergleichbar sind.

Die Symmetrie der Kationenverteilung wird vermutlich im wesentlichen von der kubisch-flächenzentrierten Symmetrie des Anionengitters bestimmt, denn die mechanischen Eigenschaften der Substanz werden größtenteils vom Anionengitter geprägt. Die ungeordnete Kationenverteilung der kubischen H.T.-Phasen der argyroditanalogen Verbindungen geht beim Abkühlen verloren und man erhält eine geordnete Kationenstruktur. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit der Ordnung der Atomsorten in Legierungen. So tritt z. B. bei Cu_3Au in der N.T.-Phase Ordnung der Metallatome ein, da die geordnete Struktur energetisch günstiger liegt, was röntgenographisch durch Überstrukturreflexe nachweisbar ist.

Die Ordnung der Kationen in der Argyroditfamilie wird dabei nicht nur von der Kinetik der AL_x-"Legierung", die die Verteilung der Kationen beschreibt, bestimmt, sondern in erster Linie durch das Anionengitter. Die Ordnung der Kationen hat notwendigerweise Verzerrungen im Anionengitter zur Folge, die jedoch kristallographisch durch Raumgruppenzusammenhänge erkennbar sind (siehe E 4). Die korrespondierende, geordnete Kationenstruktur, d. h. die Anordnung der Kationen und der Lücken in der "Legierung" AL_x, wird entscheidend von energetischen Faktoren abhängen.

In der Tieftemperatur- bzw. N.T.-Phase können die Kationen kristallographisch in voll besetzten Punktlagen geordnet fixiert werden[35]. Jetzt liegen feste Domänenwände vor und man beobachtet

nur noch normale Ag-Ag-Abstände (z. B. bei $ß^{VI}$-Ag_8SiS_6 zwischen 289 und 306.7 pm). Allerdings kann die stabile Lage der Kationen auch außerhalb der Zentren der Tetraederlücken sein, so daß auch hier die Koordinationszahlen zwischen 2 und 4 liegen. Jedoch wird die tetraedrische Koordination deutlich bevorzugt (z. B. bei $ß^{VI}$-Ag_8SiS_6: 87.5 % der Ag-Atome haben KZ 4 oder 3 + 1).

Die Größen der Umwandlungsenergien dieser Unordnungs- Ordnungs-Umwandlungen, die mit Verzerrungen der Anionengitter verbunden sind, hängen ebenfalls maßgeblich von den Energieumsätzen bei den Platzwechselvorgängen der Kationen - beim Übergang von der ungeordneten zur geordneten Struktur - ab. Deshalb haben die Verbindungen mit einem kompakteren Anionengitter, also mit kleineren Anionen, auch die größeren Umwandlungsenergien (Abschnitt E 5.2). Die spezifischen Wärmen der Tieftemperaturphasen sollten sich nur noch aus den Vibrationsanteilen der Anionen und Kationen zusammensetzen. Überhöhte Werte bzw. Schwankungen der spez. Wärmen können durch eingefrorene, ungeordnete Domänen im Kationenteilgitter erklärt werden (Abschnitt E 5.3).

E 4. Phasenumwandlungen und Symmetriebeziehungen

Die ungeordnete Kationenverteilung der kubischen H.T.-Phasen der argyroditanalogen Verbindungen geht, wie schon erwähnt, beim Abkühlen verloren: die Vertreter der Argyroditreihe neigen zu polymorphen Umwandlungen. Die Polymorphie der Verbindungsklasse Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te) wurde im Rahmen von thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen [6-8,10-13]

der Phasensysteme Ag_2X - MX_2 vor allem von O. Gorochov[12] näher untersucht.

Neuere Untersuchungen - hauptsächlich zur Strukturaufklärung an Einkristallen - führten K. H. Petzel[17] und J. v. Unterrichter[18] durch, wobei die genaueren Meßmethoden (AED (F 2.4), Guinier- und Simon-Guinier-Aufnahmen (F 2.1)) zum Teil zu anderen kristallographischen Daten führten.

Die Nomenklatur der verschiedenen Phasen ist Tabelle 20 zu entnehmen. Eine Zusammenstellung der bisher durch Einkristalle charakterisierten, bei Raumtemperatur untersuchten Phasen der Ag_8MX_6-Verbindungen gibt Tabelle 21 wieder. Aus den relativen Achslängen in Spalte 4 ist die pseudokubische Metrik der Tieftemperaturmodifikationen unmittelbar zu erkennen.

Die Ag_8MX_6-Verbindungen sind in allen Modifikationen in ihrem Gitteraufbau sehr ähnlich. Die Anordnung der Anionen (X) und der kleinen, hochgeladenen Kationen (M) besitzt in allen Fällen nahezu kubische Symmetrie. Für die Silberionen ist aber bei hoher Symmetrie nur eine statistische Verteilung möglich. Deswegen ist die Tendenz zu einer geordneten Verteilung des Silbers bei tiefen Temperaturen die treibende Kraft bei den beobachteten Symmetrieerniedrigungen in der Familie der Argyroditverbindungen. Ähnliche Verhältnisse liegen in einer Anzahl von Verbindungen vor, die nicht Silber als Kation enthalten (Cd_4GeS_6[66], Cd_4SiS_6[67], $Cd_{13}P_4S_{22}I_2$[63], $Cd_{14}P_4S_{24}$[63,68], Cu_6PS_5Hal[55,56]).

Tab. 20: Phasenumwandlungen der Ag_8MX_6-Verbindungen[18]

Phase	Ag_8GeTe_6	Ag_8SnSe_6	Ag_8GeSe_6	Ag_8SiSe_6	Ag_8SnS_6	Ag_8GeS_6	Ag_8SiS_6
γ	γ^{I} $F\bar{4}3m$ oder R3	γ^{I} $F\bar{4}3m$ kubisch	γ^{I} kubisch	γ^{II} $I\bar{4}m2$ tetragonal			
	-29^{o}	104^{o}, 136^{o}	75^{o}	82^{o}			
Ü Überg. Phase					γ	γ	γ
	-52^{o}	83^{o}	48^{o}	40^{o}	172^{o}	223^{o}	234^{o}
β	β^{I} k.fl.zentr.	β^{II} Cmm2 o.rhomb.	β^{III} $Pnm2_1$ o.rhomb.	β^{IV} P*** o.rhomb.	β^{V} Pba2 o.rhomb.	β^{V} Pba2 o.rhomb.	β^{VI} $Pna2_1$ o.rhomb.
			-4^{o}	6^{o}			
α			α monokl.	α			

Durch Raumgruppenzusammenhänge wurde von J. v. Unterrichter und K. J. Range[36] ein übersichtliches Bild der polymorphen Ag_8MX_6-Verbindungen entworfen, in das auch die oben erwähnten Verbindungen anderer Stöchiometrie und auch Ag_7GeS_5I sowie Ag_6PS_5Br einbezogen werden können. Alle vorkommenden Raumgruppen sind über Gruppe - Untergruppe - Beziehungen[47,48] miteinander verknüpft. Diese Beziehungen machen auch die wechselnden Volumina der Elementarzellen verständlich. Abbildung 18 enthält das Raumgruppenschema für die Familie der Argyroditverbindungen. Jeder symmetriereduzierende Schritt (durch einen Pfeil dargestellt) stellt den Übergang von einer gegebenen Raumgruppe in eine ihrer maximalen Untergruppen dar.
Das idealisierte Anionengitter der Argyrodit-Familie ist in der Raumgruppe Fd3m beschreibbar, einer minimalen Übergruppe der Raumgruppe $F\bar{4}3m$, die für die H.T.-Phasen der argyroditanalogen Verbindungen diskutiert werden.

Parallel zu diesen strukturchemischen Untersuchungen sollten thermoanalytische Messungen weitere Erkenntnisse zu den polymorphen Umwandlungen der Ag_8MX_6-Verbindungen liefern. Besonderes Interesse galt dabei den spezifischen Wärmen sowie den Umwandlungsenthalpien. Beide Größen wurden differentialkalorimetrisch ermittelt. Exakte Aussagen über den Grad der Umwandlungsordnung wurden aus dem Verlauf der spezifischen Wärme, als Funktion der Temperatur, nicht erwartet - dazu wären genauere Messungen in der nächsten Umgebung der Umwandlungspunkte erforderlich, die wegen zu hoher Aufheizgeschwindigkeiten des Meßgerätes (DSC) nicht möglich waren. Entsprechende Aussagen zum Grad der Umwandlungsordnung haben daher nur Abschätzcharakter.

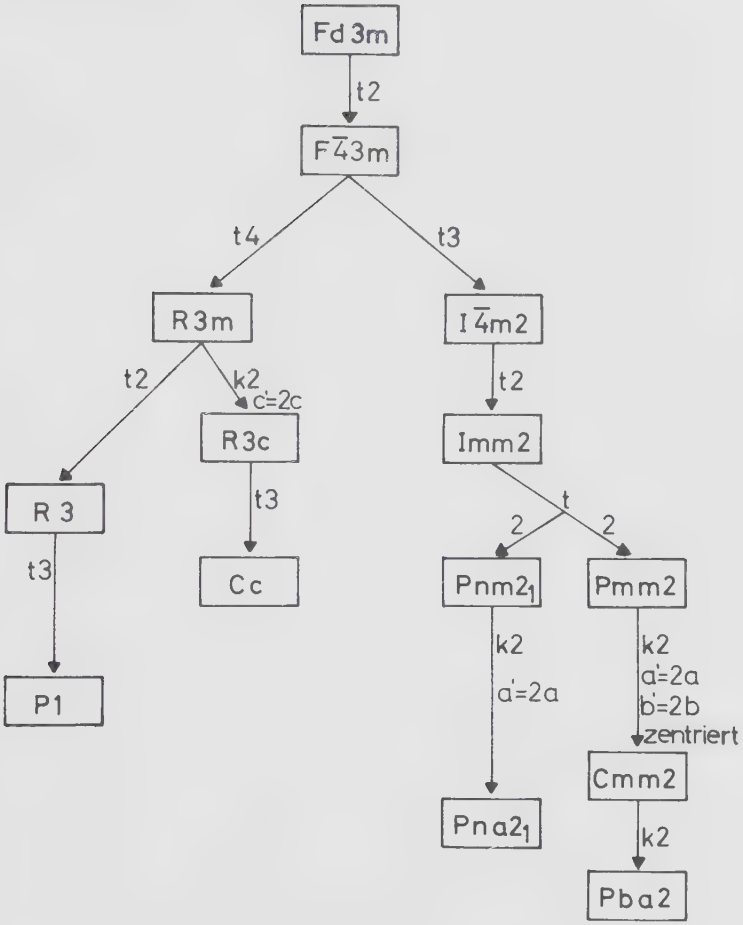


Abb. 18: Raumgruppenbeziehungen für die Familie der Argyroditstrukturen

Tab. 21: Elementarzellen und Raumgruppen von Ag_8MX_6-Verbindungen[36] (Einkristalluntersuchungen bei Raumtemperatur)

Ag_8MX_6	Raumgruppe	Achsen[pm] und Winkel[°]	rel. Achslängen, bezogen auf c=1
Ag_8GeTe_6	1. R3	a = 817.6	
		α = 60.0	
[61]	2. $F\bar{4}3m$	a = 1156.3	
Ag_8SnSe_6	Cmm2	b = 1582.5	$1.0127\sqrt{2}$
		c = 1564.4	$1.0011\sqrt{2}$
		c = 1104.9	1.0000
Ag_8GeSe_6	$Pnm2_1$	a = 774.2	$1.0021/\sqrt{2}$
		b = 785.2	$1.0164/\sqrt{2}$
		c = 1092.5	1.0000
Ag_8SiSe_6	$I\bar{4}m2$	a = 770.6	$0.9894/\sqrt{2}$
		c = 1101.4	1.0000
Ag_8SnS_6	Pba2	a = 1531.7	$1.0109\sqrt{2}$
		b = 1512.7	$0.9984\sqrt{2}$
		c = 1071.3	1.0000
Ag_8GeS_6	1. Pba2	a = 1517.7	$1.0116\sqrt{2}$
		b = 1495.2	$0.9966\sqrt{2}$
		c = 1060.8	1.0000
[65]	2. $Pna2_1$	a = 1514	$1.0099\sqrt{2}$
		b = 747	$0.9966/\sqrt{2}$
		c = 1060	1.0000

Fortsetzung Tab. 21:

Ag_8MX_6	Raum-gruppe	Achsen[pm] und Winkel[°]	rel. Achslängen, bezogen auf c=1
Ag_8GeS_6	3. P1	a = 751.2	
		b = 751.6	
		c = 751.4	
		α = 60.03	
		β = 60.04	
		γ = 60.04	
Ag_8SiS_6 [35]	$Pna2_1$	a = 1502.4	$0.9916\sqrt{2}$
		b = 742.8	$0.9805\sqrt{2}$
		c = 1053.3	1.0000

E 5. Kalorimetrische Untersuchungen

E 5.1. Messung der spezifischen Wärmen

Sämtliche Messungen erfolgten an einem Differential-Scanning-Calorimeter (DSC - 1 B, Perkin-Elmer) mit Probenmassen zwischen 20 und 50 mg. Näheres über Aufbau und Funktionsweise eines DSC-Gerätes kann der Literatur[69] entnommen werden.

Die beiden Behälter der Probenvorrichtung des DSC-Gerätes wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 K/min erwärmt. Vor den jeweiligen Messungen erfolgte immer die Eichung der Temperaturskala des Gerätes durch Schmelzpunkte geeigneter, reiner Elemente.
Nach M. J. O'Neill[70] wurden zur Ermittlung der spez. Wärme der Probe innerhalb eines Temperaturintervalls folgende Messungen durchgeführt:

1. Messung zur Festlegung der Basislinie mit leeren Probenbehältern,
2. Messung mit Probe,
3. Messung mit Standard.

Als Standard diente künstlicher Saphir. Die Messungen erfolgten in verschiedenen Temperaturintervallen (Intervallgröße: 20 K), wobei zur Erzielung einer größeren Genauigkeit die Intervalle so eingeteilt wurden, daß sie sich überlappten.
Die spezifische Wärme wurde folgendermaßen ermittelt:
Der Wärmefluß in die Probe ist durch Gleichung (16) gegeben.

$$\frac{dH}{dt} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \qquad (16)$$

Dabei entspricht dH/dt dem Wärmefluß in cal $\cdot$ sec^{-1}, m der Masse in Gramm, c_p der spez. Wärme in cal $\cdot$ $g^{-1} \cdot K^{-1}$ und dT/dt der Temperaturprogrammrate (= Aufheizgeschwindigkeit).
Abbildung 19 zeigt schematisch ein Schreiberdiagramm des DSC-Gerätes mit linearem Temperaturprogramm. Soll Gleichung (16) zur Berechnung der spez. Wärme herangezogen werden, so muß eine sehr genaue Ordinateneichung vorgenommen und die Temperaturrate exakt überprüft werden.

Diese beiden Parameter, die entscheidenden Einfluß auf das Meßergebnis haben, können eliminiert werden, wenn man ein Material bekannter spez. Wärme benutzt. Deshalb wird die dritte Messung mit synthetischem Saphir als Standard durchgeführt, dessen Werte der spez. Wärme im Temperaturintervall zwischen 14 und 1200 K sehr genau bekannt sind[71].
Bei jeder Temperatur gelten folgende Gleichungen:

$$k \cdot y = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \qquad (17)$$

$$k \cdot y' = m' \cdot c_p' \cdot \frac{dT}{dt} \qquad (18)$$

Erläuterung der Symbole, soweit nicht schon unter Gleichung (16) geschehen, wobei die gestrichenen Symbole für den Standard gelten: y, y' entsprechen der Schreiberauslenkung in mm, k ist ein Eichfaktor für die Ordinateneichung in cal $\cdot$ mm^{-1} $\cdot$ sec^{-1}.

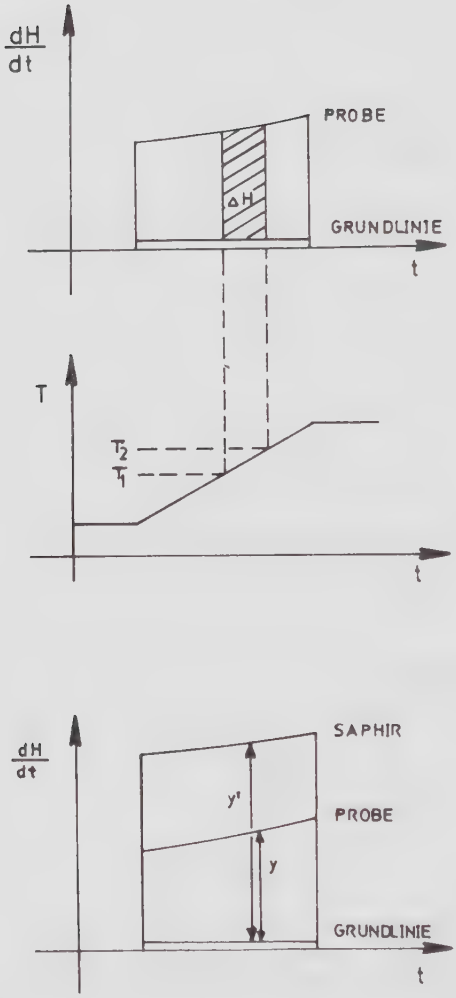


Abb. 19: Schematische Darstellung zur Ermittlung der spez. Wärme c_p

Durch Division von (17) und (18) erhält man Gleichung (19):

$$\frac{c_p}{c_p'} = \frac{m' \cdot y}{m \cdot y'} \qquad (19)$$

Bei konstanter Temperatur müssen zur Bestimmung der spez. Wärme c_p der Probe, bei bekannten Massen m und m' und bekannter spez. Wärme c_p' des Standards, also nur die Ordinaten y und y' ausgemessen werden.

Die Meßergebnisse für die spez. Wärmen der Ag_8MX_6-Verbindungen gehen aus den Tabellen 22 bis 28 (Abschnitt G) und den Abbildungen 20 bis 26 hervor. Die spez. Wärme c_p ist in den Abbildungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Verbindungen Ag_7MS_5X (Tabelle 16) wurden bisher noch nicht thermoanalytisch untersucht.

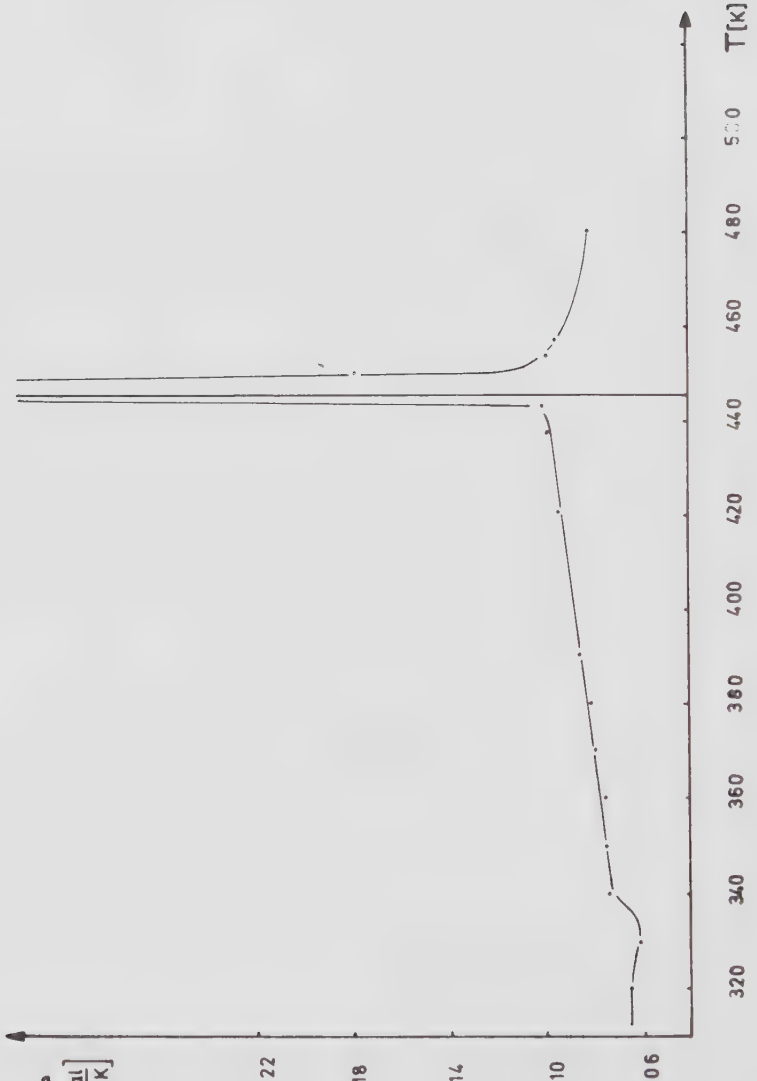


Abb. 20: Spezifische Wärme von Ag_8SnS_6

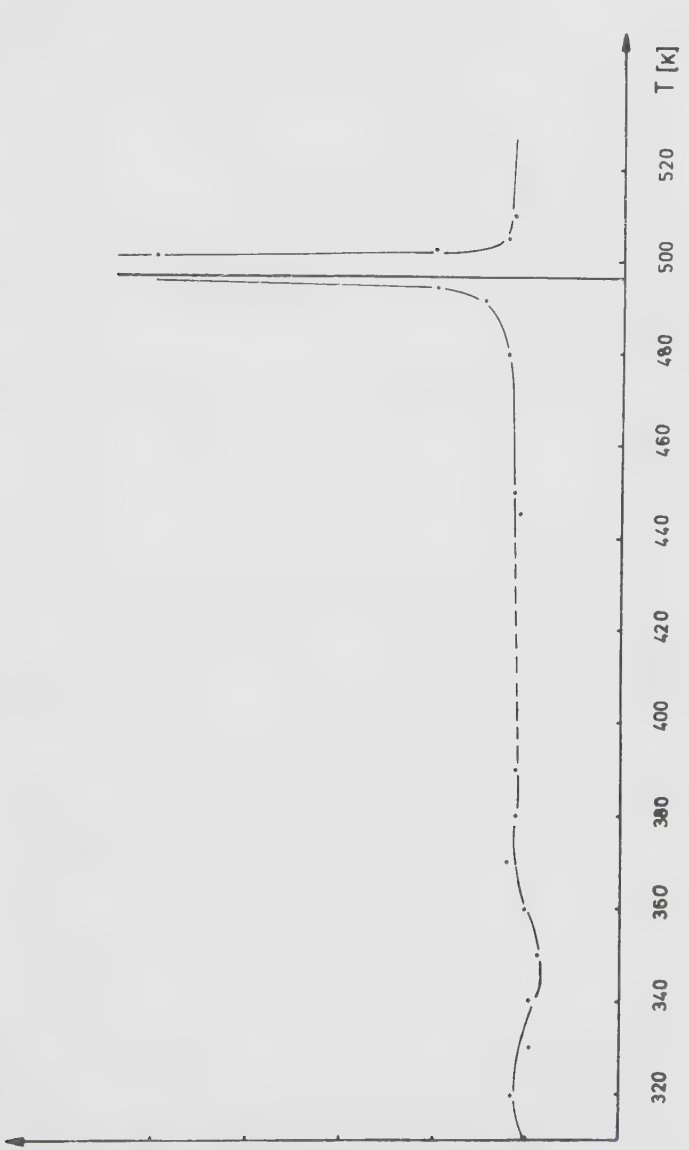


Abb. 21: Spezifische Wärme von Ag_8GeS_6

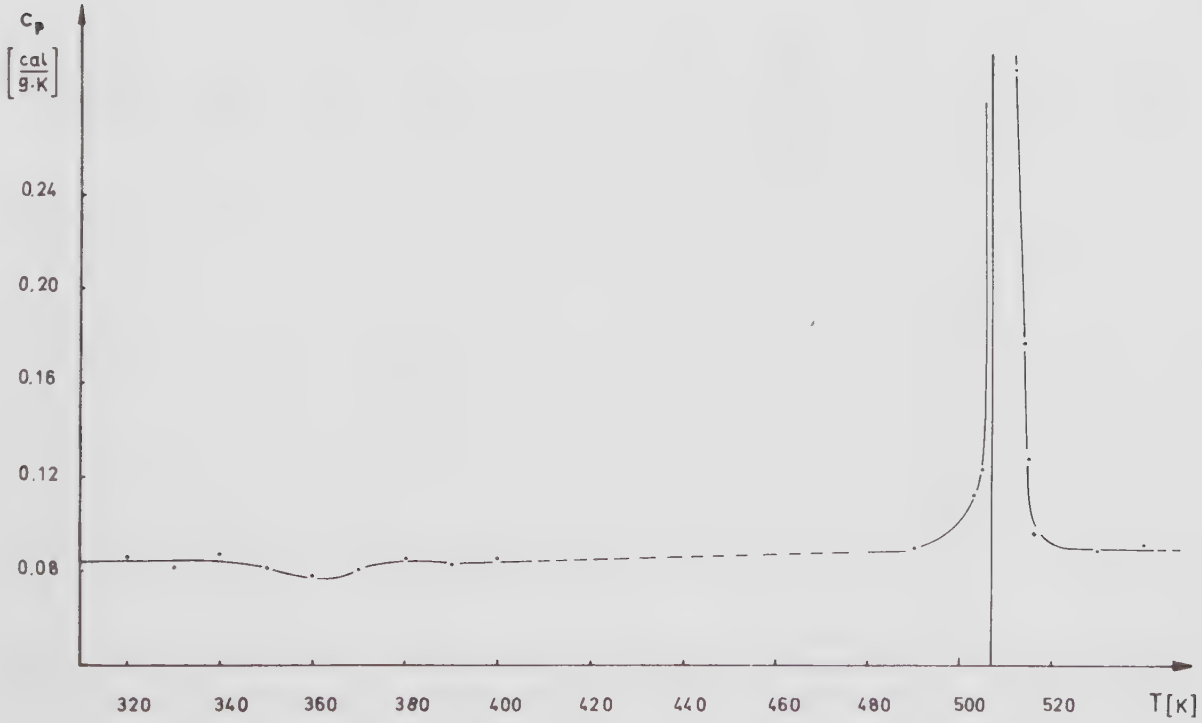


Abb. 22: Spezifische Wärme von Ag_8SiS_6

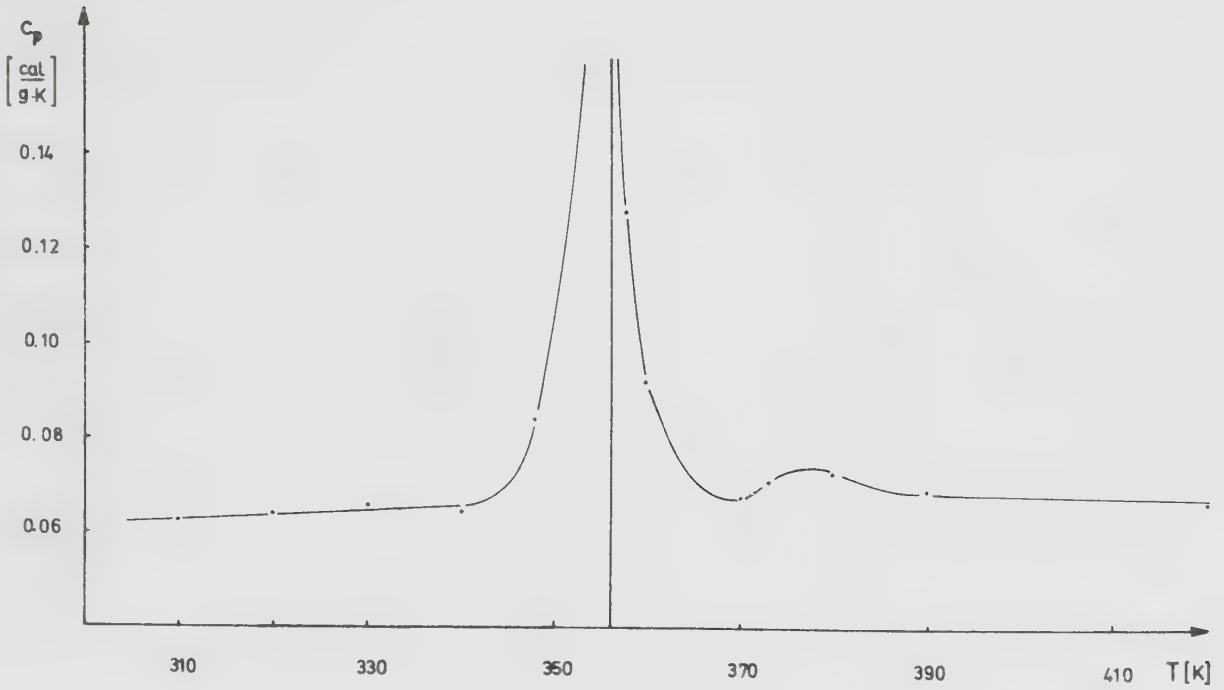


Abb. 23: Spezifische Wärme von Ag_8SnSe_6

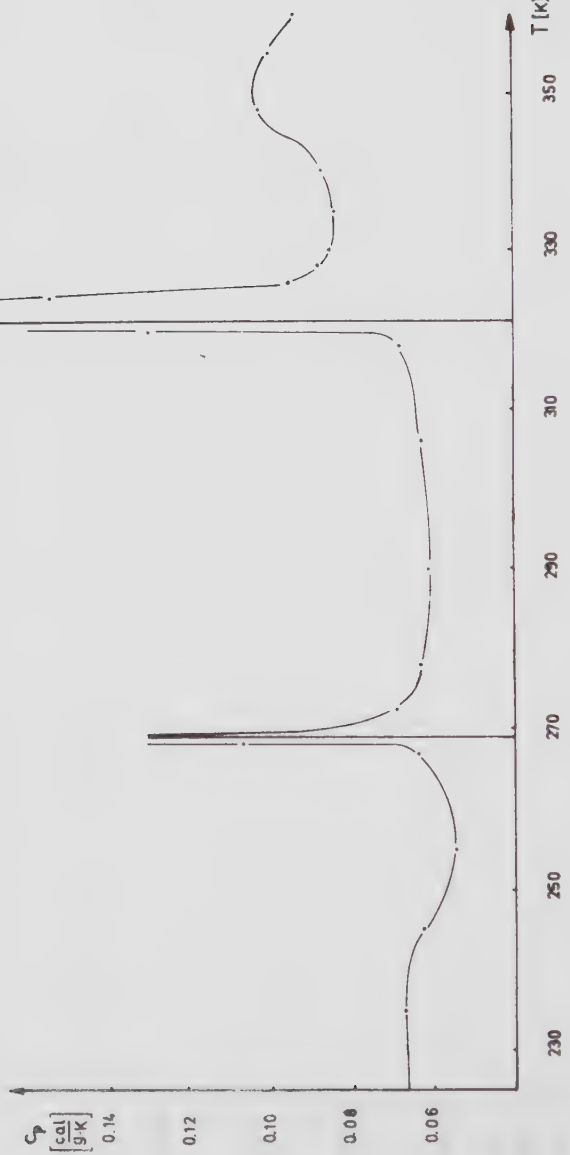


Abb. 24: Spezifische Wärme von Ag_8GeSe_6

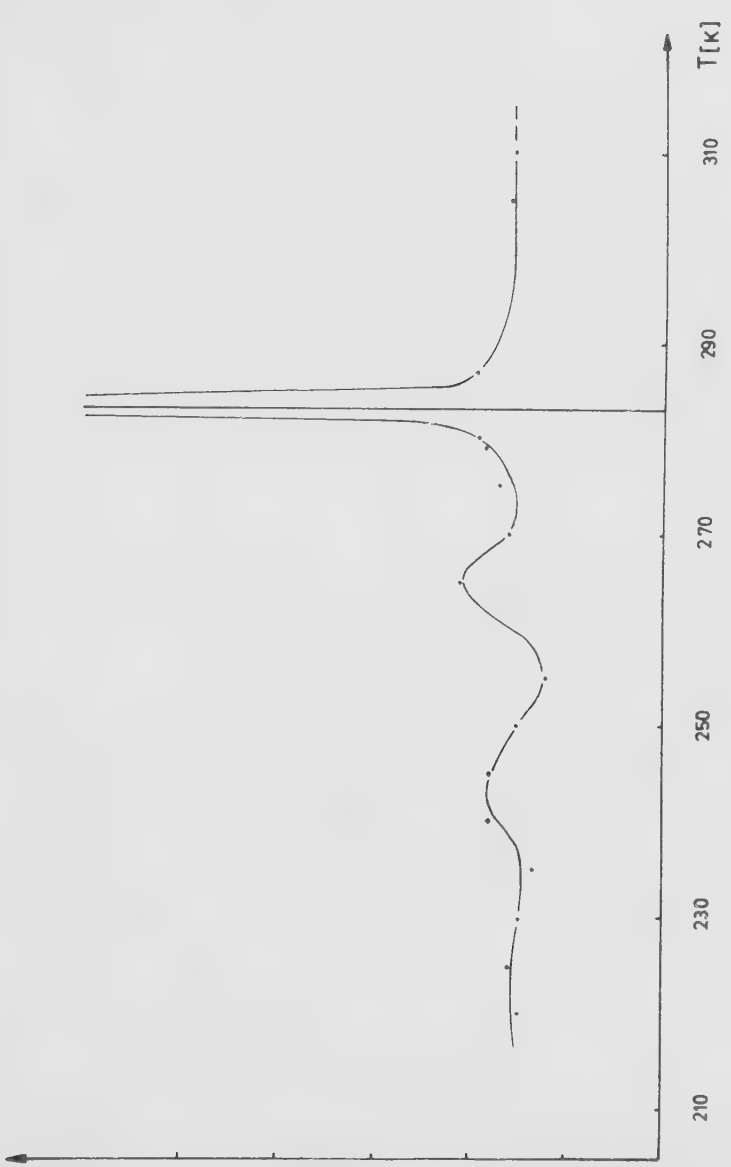


Abb. 25: Spezifische Wärme von Ag_8SiSe_6

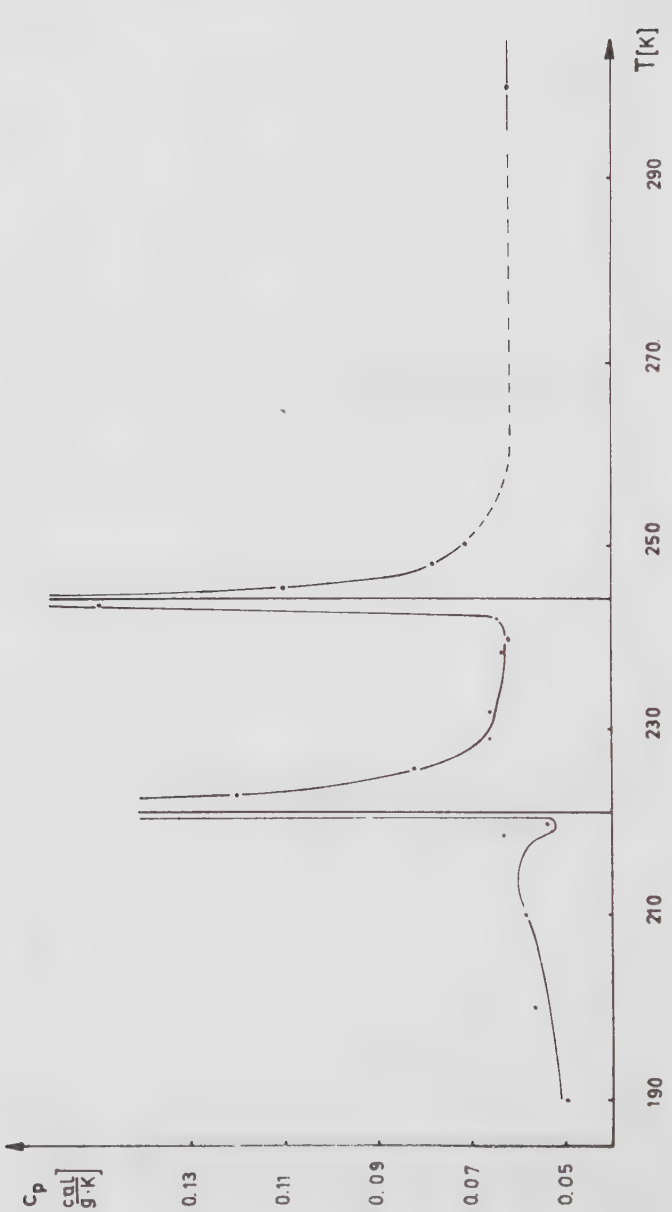


Abb. 26: Spezifische Wärme von Ag_8GeTe_6

E 5.2. Messung der Umwandlungsenthalpien

Die Phasenumwandlungen der Ag_8MX_6-Verbindungen sind beim Erhitzen mit einem endothermen Wärmeeffekt verbunden. Für die Ermittlung der Enthalpien in der Umgebung der Umwandlungspunkte sind zwei Messungen erforderlich und zwar wird zunächst die Probe im Temperaturintervall von $\pm$ 20 °C um den Umwandlungspunkt aufgeheizt, danach unter gleichen Bedingungen der Standard, dessen Umwandlungsenthalpie bekannt ist. Die Umwandlungstemperaturen von Probe und Standard sollten ähnlich sein. Die Flächen der Umwandlungspeaks erlauben quantitative Aussagen über die Enthalpien, die sich nach Gleichung (20) errechnen:

$$\Delta H_{Probe} = \frac{\Delta H_{Standard} \cdot Fläche_{Probe} \cdot Masse_{Standard}}{Fläche_{Standard} \cdot Masse_{Probe}} \qquad (20)$$

Als Standards dienten reine Metalle (z. B. Ga und In). Die Meßergebnisse für die Umwandlungsenthalpien der Ag_8MX_6-Verbindungen sind der Tabelle 29 zu entnehmen.

E 5.3. Diskussion der Meßergebnisse

E 5.3.1. Spezifische Wärmen

Bei Betrachtung der Polymorphie der Ag_8MX_6-Verbindungen fallen die sulfidischen Komponenten mit nur einer Umwandlung aus dem Rahmen. Die spezifische Wärme nimmt bei allen Sulfiden bis in

Tab. 29: Umwandlungsenthalpien der Ag_8MX_6-Verbindungen

Verbindung	Umwandlungsenthalpie ΔH[kcal/Mol]	Umwandlungstemperatur T [°C]
Ag_8SiS_6	2.09	234
Ag_8GeS_6	2.08	223
Ag_8SnS_6	2.15	172
Ag_8SiSe_6	1.00	10
	0.19	40
	0.49	82
Ag_8GeSe_6	0.47	-4
	1.09	48
	0.30	75
Ag_8SnSe_6	3.25	83
Ag_8GeTe_6	0.40	-29
	0.54	-52

die Nähe des Umwandlungspunktes leicht mit der Temperatur zu (Abbildung 20 bis 22). Auffallend sind die schwach ausgeprägten Schwankungen im Bereich von 330 K (Ag_8SnS_6), 350 K (Ag_8GeS_6) und 370 K (Ag_8SiS_6). Derartige Schwankungen wurden bei Stoffen

mit Ordnungs- Unordnungs- Erscheinungen im Kationenteilgitter, z. B. Ag_2Se[72], oder bei intermetallischen Phasen, wie CuAu[73] oder Cu_3Au[19], ebenfalls beobachtet. Bei den Verbindungen Ag_8MS_6 können, wie schon unter E 3 erwähnt, durch die Darstellung bei hohen Temperaturen (900 - 950 °C; F 1.1) und der anschließenden Temperung im Bereich der H.T.-Phase, bei schnellem Abkühlen auf Zimmertemperatur ungeordnete Domänen von Ag-Kationen der H.T.-Phase im sonst geordneten Gitter der Tieftemperaturphase (bzw. N.T.-Phase) eingefroren werden. Bei Wärmezufuhr können sich dann die Domänen ordnen, was sich in Schwankungen der spezifischen Wärmen äußert.

Unter den Seleniden nimmt Ag_8SnSe_6 (Abbildung 23) mit nur einer bisher nachgewiesenen Phasenumwandlung eine Sonderstellung ein. Die spezifische Wärme steigt bis zur Umwandlung bei 356 K schwach mit der Temperatur an. Nach der Umwandlung ist zwischen 375 K und 380 K nochmals ein Anstieg der spezifischen Wärme erkennbar. J. v. Unterrichter[18] hat auf eine weitere Umwandlung bei 377 K hingewiesen. Ob jedoch zwischen 356 K und 377 K eine Übergangsphase vorliegt, die dann bei 377 K in die kubische H.T.-Phase übergeht, ersichtlich am Anstieg der spezifischen Wärme, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Für diese Aussage wären mehrere genaue Messungen (größere Einwaagen, höhere Empfindlichkeiten) im angegebenen Bereich notwendig. Mit Sicherheit kann dagegen eine Umwandlung bei 409 K ausgeschlossen werden[18].

Bei Ag_8GeSe_6 (Abbildung 24) ist der Kurvenverlauf unterhalb 269 K interessant, also die spez. Wärme der α-Phase. Auch in dieser Phase müssen ungeordnete Domänen im Kationenteilgitter - aus

der H.T.-Phase, durch Einfrieren - angenommen werden. Beim Aufheizen beginnt ab 245 K eine Ordnung der Ag-Kationen, was mit einer Abnahme der spez. Wärme verbunden ist - es kann sich der Gleichgewichtszustand einstellen. Ab 260 K steigt dann die spez. Wärme wieder an, was mit dem beginnenden Gitterumbau von der α- zur β^{III}-Phase (Tabelle 20) zusammenhängt. Oberhalb 321 K, also im Existenzbereich der Übergangsphase, fallen die hohen spez. Wärmen auf. Hier spielt sicherlich der außerordentlich schmale Temperaturbereich von nur 27 K zwischen den beiden Umwandlungen (β^{III}-γ) eine große Rolle: das System kommt nicht ins Gleichgewicht, was mit einer Ionenbeweglichkeit im Kationenteilgitter erklärt werden kann, wodurch sich überhöhte spez. Wärmen ergeben können, was in Abschnitt E 3 schon angesprochen wurde.

Die graphische Darstellung der spez. Wärme des Ag_8SiSe_6 (Abb. 25) zeigt ebenfalls starke Schwankungen, zudem relativ hohe Werte der spez. Wärme im Bereich der α-Phase. Hier gelten die gleichen Erklärungen wie bei Ag_8GeSe_6, jedoch scheint die Gleichgewichtseinstellung in der α-Phase stark gehemmt zu sein; eventuell läuft sie in zwei Stufen ab, wobei die Randzonen der Probe eine Rolle spielen könnten. Nicht auszuschließen ist aber auch eine weitere Umwandlung bei 265 K.

Für die hohen Werte der spez. Wärme bei Ag_8GeTe_6 in der Übergangsphase gelten dieselben Erklärungen wie bei den Seleniden.

Auffallend bei allen Messungen sind die relativ hohen Werte der spez. Wärmen oberhalb der Umwandlungspunkte. Diese Erscheinung

kann auf eine vorhandene Nahordnung im Kationenteilgitter zurückgeführt werden, nach deren Verschwinden die spez. Wärmen dann wieder kleiner werden[74,75]. Genaue Aussagen über den Grad der Umwandlungsordnung bei den jeweiligen Umwandlungen können nach den DSC-Messungen nicht gemacht werden. Die Proben müßten entsprechend vorbehandelt werden damit die Schwankungen der spez. Wärmen verschwänden, denn nur durch ein exaktes Studium des Kurvenverlaufs lange vor den Umwandlungspunkten können Aussagen über eventuelle λ-Umwandlungen gemacht werden. Wegen der nahezu unveränderten Anionenteilgitter sind sie jedoch bei manchen Phasenübergängen wahrscheinlich.

E 5.3.2. Umwandlungsenthalpien

Die Sulfide Ag_8MS_6 haben fast identische Umwandlungsenthalpien, was bei den großen Ähnlichkeiten der Strukturen vor und nach den jeweiligen Umwandlungen zu erwarten ist. Der gesamte Energieumsatz für die Umwandlung der niedersymmetrischen, geordneten β-Phase in die hochsymmetrische, statistisch ungeordnete γ-Phase beträgt ca. 2.1 kcal/Mol. Er ist somit gut vergleichbar mit bekannten Werten für ähnliche Umwandlungen, wie bei Ag_2HgI_4[76,77] oder Ag_2S[78].

Liegen mehrere Umwandlungspunkte beim Übergang aus den niedersymmetrischen in die hochsymmetrischen Phasen vor, so ergibt sich der gesamte Energieumsatz aus der Summe der einzelnen Umwandlungsenthalpien.

Für die Selenide (Ausnahme Ag_8SnSe_6) ist der gesamte Energie-

umsatz für die Übergänge aus der T.T.-Phase*) in die H.T.-Phase gut miteinander vergleichbar. Im Mittel entspricht der Gesamtumsatz 85 % des Energiebetrags, der bei den Sulfiden gemessen wurde.

Eigene Betrachtungen verdienen Ag_8SnSe_6 sowie Ag_8GeTe_6. Vergleichsweise hoch erscheint die Umwandlungsenthalpie für Ag_8SnSe_6, jedoch zeigt auch der Verlauf der spez. Wärme (Abbildung 23) lange vor dem Umwandlungspunkt hohe Werte an. Überhaupt ist das Verhalten dieser Verbindung im Bereich der β-Phase stark von der Vorbehandlung der Probe abhängig, was auch A. V. Petrov[79] bestätigte.
Für Ag_8GeTe_6 entspricht die gesamte Umwandlungsenthalpie noch 45 % der bei den Sulfiden durchschnittlich gemessenen Umwandlungsenthalpien, was mit den erheblichen Größenunterschieden zwischen den Schwefel- und Telluranionen und den damit verbundenen Auswirkungen auf die Größe der Lücken im Anionengerüst erklärbar ist, was auch schon in Abschnitt E 3 angedeutet wurde.

*) T.T.-Phase = Tieftemperaturphase

F Experimentelles

F 1. Darstellung der Verbindungen

F 1.1. Hochtemperatursynthese von Ag_8MX_6

Einheitliche Substanzen konnten nach Literaturangaben[12] durch Zusammenschmelzen der Elemente erhalten werden.
Als Ausgangsprodukte kamen folgende Elemente zum Einsatz:
Ag-Wolle (Merck, p.A.)
Silicium, Halbleiterqualität (Schuchardt, 99.999 %)
Germanium, gepulvert (Merck, LAB)
Zinn, gekörnt (Merck, p.A.)
Schwefel, gepulvert (Merck, p.A.)
Selen, schwarz, gepulvert (Merck)
Tellur, gepulvert (Schuchardt, 99 - 99.5 %)

Die Elemente wurden in stöchiometrischem Verhältnis in eine Quarzampulle eingewogen, die danach evakuiert und abgeschmolzen wurde. Innerhalb von 24 Stunden wurde das Gemenge langsam auf 500 °C aufgeheizt, anschließend erfolgte eine schnelle Temperatursteigerung (je nach Schmelzpunkt der resultierenden Verbindung) auf 900 - 1000 °C. Diese Reaktionstemperatur war nach etwa 2 Stunden erreicht und wurde 24 h beibehalten, anschließend temperte man die Reaktionsprodukte zwei Wochen bei 700 bis 750 °C. Die Verbindung Ag_8GeTe_6 wurde bei 700 °C dargestellt und bei 550 °C getempert.
Nach dem Tempern waren meist Kristalle entstanden, die aus dem Regulus herauswuchsen. Die Abkühlung der Ampulle auf Raumtempe-

ratur, nachdem sie aus dem Ofen genommen war, dauerte 8 bis 10 Minuten.

Die Guinier-Diagramme der Reaktionsprodukte verdeutlichten den vollkommenen Stoffumsatz zu den Verbindungen Ag_8MX_6. Die Technik für die Hochtemperatursynthese der übrigen Verbindungen war im wesentlichen analog zur beschriebenen Darstellung der Ag_8MX_6 Verbindungen. Einzelheiten zur Darstellung sind bei den entsprechenden Verbindungen erwähnt.

F 1.2. Hydrothermalsynthese

Für die Hydrothermalsynthese wurden zwei Synthesewege mit konz. Salzsäure als Lösungsmittel erprobt: die Hydrothermalsynthese aus den Elementen Ag, Ge und S und die hydrothermale Umwandlung des nach F 1.1 dargestellten Ag_8GeS_6.

Für die Hydrothermalsynthesen wurden überwiegend Quarzampullen mit 9 mm Durchmesser (Wandstärke 0.9 mm) verwendet. Quarz wird im angewendeten Synthesebereich (bis 500 °C und 500 bar) von stark sauren Medien kaum angegriffen. In die Quarzampullen wurden die gepulverten Substanzgemische (bei einer Versuchsreihe, B 4.2, wurden Silberspäne verwendet) eingewogen. Bei den meisten Synthesen waren 250 mg Ausgangssubstanzen - in stöchiometrischen Mengen - eingesetzt.
Der Füllungsgrad (Quotient aus Flüssigkeits- und Gefäßvolumen) mit konz. Salzsäure variierte zwischen 40 % und 70 %. Nach der Säurezugabe zu den Ausgangssubstanzen und dem Ausfrieren

der Säure in flüssiger Luft, wurde die Ampulle evakuiert. Beim Verengen und Abschmelzen mußte darauf geachtet werden, die Wandstärke des Quarzglases nahezu unverändert zu lassen, um die Druckstabilität der Ampulle zu erhalten. Die abgeschmolzene Ampulle wurde dann sofort in warmes Wasser getaucht. Auf diese Weise bildet sich zunächst ein Film flüssiger Säure an der Innenseite der Quarzwand und verhindert dadurch, daß die Ampulle durch die bei der Erwärmung sich ausdehnende feste Säure gesprengt wird.

Abbildung 27 zeigt einen Längsschnitt des verwendeten Autoklaven, in den die Ampullen zur Hydrothermalsynthese kamen. Festes Kohlendioxid füllte das Restvolumen des Autoklaven aus, denn der beim Erhitzen in der Ampulle entstehende Druck muß durch den Gegendruck des CO_2 ausgeglichen werden, um ein Zerplatzen der Ampulle zu verhindern. Nach der Füllung mit CO_2 wurde der Autoklav sofort verschlossen und in einen Ofen gesteckt. Die Arbeitstemperaturen und die Reaktionszeiten der Hydrothermalsynthesen sind bei den jeweiligen Syntheseprodukten angegeben.

Vor dem Öffnen der Ampullen wurde der Inhalt in flüssiger Luft ausgefroren, denn gewöhnlich hatten die Ampullen bei Raumtemperatur einen erheblichen Innendruck (u. a. durch H_2S*)). Die Syntheseprodukte bestanden meistens aus einem Gemisch verschiedener kristalliner und pulverförmiger Substanzen und mußten -

*) Dabei muß mit Schutzhelm und Handschuhen gearbeitet werden, da stets mit der Explosion der Ampulle gerechnet werden muß!

nach gründlichem Waschen und Trocknen - unter der Stereolupe ausgelesen werden.

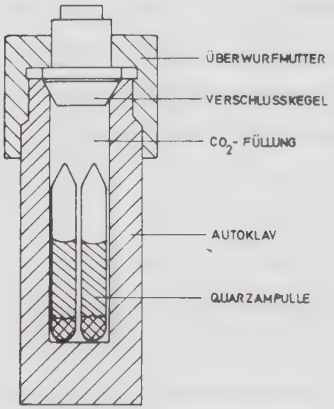


Abb. 27: Autoklav zur Durchführung der Hydrothermalsynthese

F 2. Röntgenographische und rechnerische Methoden zur Bestimmung von Kristallstrukturen

F 2.1. Pulvertechnik

Zur Röntgenuntersuchung der pulverisierten Substanzen wurde das Guinier-System 621 (Huber, Rimsting) verwendet. Dabei wird eine vom Strichfokus ausgehende Röntgenstrahlung durch einen speziell geformten Quarzkristall in der Weise monochromatisiert, daß nur noch $CuK\alpha_1$-Strahlung zur Beugung gelangt. Das auf dünne Folie aufgetragene Präparat und der Filmzylinder liegen auf einem Fokussierkreis nach Seemann-Bohlin. Die herausragenden Merkmale dieser Methode sind das hohe Auflösungsvermögen und die kurzen Belichtungszeiten.

Nach dem gleichen Prinzip arbeitet auch die Simon-Guinier-Kammer[80] (Enraf-Nonius, Solingen). Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem Markröhrchen. Durch Hoch- bzw. Tieftemperaturzusätze lassen sich die Proben röntgenographisch über einen weiten Temperaturbereich untersuchen. Thermisch bedingte Phasenumwandlungen können also bequem röntgenographisch nachgewiesen werden.

F 2.2. Indizierung und Bestimmung der Gitterkonstanten

Auf den Filmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab (Hartmann & Braun, Typ 941) die Thetawerte auf $\pm$ 0.03 mm ermittelt. Aufnahmetechnische Fehler (z. B. durch Schrumpfung des Filmmate-

rials beim Entwickeln) konnten durch eine Eichung mit Germanium (a = 565.76 pm[81]) korrigiert werden. Nachdem die Symmetrien der Verbindungen durch Einkristallaufnahmen (Weißenberg-, Precessionaufnahmen) festgelegt waren, konnten mit einem Indizier- und Verfeinerungsprogramm (E. Ecker und N. Hoffmann, Mineralog. Inst. der Universität Karlsruhe) die zunächst nur grob erhaltenen Gitterkonstanten verfeinert werden. Lagen keine Einkristalle vor, so erfolgte die Indizierung zunächst nach P. M. de Wolff[40].

F 2.3. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Die Dichtebestimmung erfolgte in einem 1 ml Pyknometer mit Toluol als Sperrflüssigkeit. Die Einwaagen lagen bei 150 bis 200 mg (Meßfehler ± 3 %). Aus dem Volumen der Elementarzelle (V_{EZ}), dem Molekulargewicht der Verbindung (MG) sowie der experimentell ermittelten Dichte ($d_{exp.}$) errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu:

$$z = \frac{d_{exp} \cdot N_L \cdot V_{EZ}}{MG} \quad *)$$

Die röntgenographische Dichte folgt aus:

$$d_{rö.} = \frac{z \cdot MG}{N_L \cdot V_{EZ}}$$

*) $V_{EZ} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\alpha \cdot \sin\beta^* \cdot \sin\gamma$
N_L = Loschmidtsche Zahl

F 2.4. Bestimmung der relativen Reflexintensitäten

Bei Pulverproben wurden die Intensitäten mit dem Guinier-Zählrohrsystem 641 (Huber, Rimsting) registriert und anschließend planimetriert. Lagen Reflexe so nahe beisammen, daß eine Auflösung nicht mehr möglich war, so wurden sie gemeinsam planimetriert und die theoretischen Intensitäten entsprechend aufsummiert.

Bei der Verbindung Ag_7GeS_5I konnten die Intensitäten durch Vermessung eines Kristalls am automatischen Einkristalldiffraktometer (Zweikreisdiffraktometer, Huber, Rimsting) bestimmt werden. Dabei wurden für die spätere Strukturrechnung nur Intensitätswerte mit $I \geq 2\sigma(I)$ verwendet, wobei $\sigma(I)$ der Standardabweichung der Intensitätsmessung entspricht. Bei allen gemessenen Intensitäten handelt es sich um relative Intensitäten mit willkürlich gewähltem Standard. Sie lassen sich mit einem Skalierungsfaktor an die absoluten Intensitäten angleichen. Die Berechnung des Skalierungsfaktors erfolgt aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden.

Der Zusammenhang zwischen Intensität I und Strukturamplitude $|F|$ ergibt sich nach:

$$I_{hkl} = K^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot P \cdot L \cdot G \cdot M_{hkl} \quad *)$$

*) K^2 = Skalierungsfaktor
P = Polarisationsfaktor
L = Lorentzfaktor
G = Geometrischer Faktor
M_{hkl} = Flächenhäufigkeitszahl bei Pulveraufnahmen; bei Einkristallaufnahmen gilt $M_{hkl} = 1$

F 2.5. Strukturbestimmung

Die Lageparameter der Atome wurden aus Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen ermittelt.
Mit Fouriersynthesen läßt sich die Elektronendichte $\rho_{x,y,z}$ am Punkt x,y,z der Elementarzelle nach folgender Gleichung berechnen, wenn Betrag $|F|$ und Phasenwinkel α der Strukturfaktoren F_{hkl} bekannt sind:

$$\rho_{x,y,z} = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \cos 2\pi\,(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})$$

$$= \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist gegeben durch:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha_{hkl}} = |F_{hkl}| \cdot e^{2\pi i\alpha'_{hkl}}$$

$$= \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)}$$

Während die Strukturampitude $|F_{hkl}|$ nach F 2.4 aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden kann, läßt sich der Phasenwinkel α und damit der Strukturfaktor F im allgemeinen nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnen.
In der Differenzfouriersynthese wird statt der Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ die Differenz aus beobachteten und berechneten Strukturamplituden $|F_{beob.}| - |F_{ber.}|$ verwendet.
Die Atomformfaktoren wurden den International Tables[82] entnommen.

Die Pattersonsynthese ist eine Fouriersynthese mit $|F_{hkl}|^2$ als Koeffizienten.

Es gilt:

$$P_{u,v,w} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}$$

mit u,v,w = Koordinaten des Pattersonraumes,

h,k,l = Millersche Indizes

Die Pattersonsynthese läßt sich deuten als vektorielles Abbild der Atomverteilung im Kristall. Bezeichnet man die einzelnen Atome eines Kristalls A, B, C, D ....., dann sind folgende interatomare Vektoren möglich:

AA AB AC AD .. ..

BA BB BC BD .. ..

CA CB CC CD .. ..

DA DB DC DD .. ..

.. ..

.. ..

Ist n die Zahl der Atome, so beträgt die Zahl der interatomaren Vektoren n^2. Verschiebt man diese Vektoren derart, daß sie von einem gemeinsamen Ursprung ausgehen, dann stellen die Spitzen der Vektoren Maxima der Pattersonfunktion dar. Das integrale Volumen eines solchen Maximums entspricht dem Produkt $Z_A \cdot Z_B$, wenn Z_A, Z_B die Elektronenzahlen der Atome A und B sind. Die an der Hauptdiagonale der obigen Matrix gespiegelten Elemente BA, AB usw. sind durch Zentrosymmetrie miteinander verknüpft. Die Diagonalelemente selbst repräsentieren Vektoren, die zu

einem Punkt entartet sind und im Ursprung zusammenfallen. Die für Pattersonsynthesen typische hohe Intensität des Nullpunktpeaks ergibt sich demnach zu:

$$V_{ooo} = \sum_n Z_n^2 \qquad \text{mit} \quad n = \text{Zahl der Atome}$$

Z_n = Zahl der Elektronen des n-ten Atoms

Die analytische Darstellung eines Vektors, der zwei Atome verbindet, erhält man aus der Differenz der Atomkoordinaten, die in der üblichen Weise als Bruchteile der kristallographischen Achsen definiert sind.
Der Vektor zwischen den Punkten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 im Kristallraum erhält im Pattersonraum die Koordinaten

$$u = x_1 - x_2, \qquad v = y_1 - y_2, \qquad w = z_1 - z_2$$

Durch Kombination der durch Raumgruppensymmetrie vorgegebenen Punktlagen erhält man so die Koordinaten der Pattersonmaxima als Funktion der Atomkoordinaten.

F 2.6. Verfeinerung der Strukturparameter

Die beschriebenen Strukturen wurden verfeinert durch Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei stand das Programm von G. M. Sheldrick zur Verfügung.
Zunächst wurden Skalierungsfaktor sowie die Lageparameter der Atome verfeinert. Anschließend erfolgte für die einzelnen

Atomsorten die Abschätzung der isotropen Temperaturfaktoren und deren Verfeinerung. Der verwendete isotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = e^{-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2} \qquad \text{und } U_{iso} = \sqrt{B/8\pi^2}$$

Bei der im AED vermessenen Verbindung Ag_7GeS_5I wurden dann noch die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors verfeinert. Die Koeffizienten sind durch folgende Darstellung des Temperaturfaktors definiert:

$$\gamma = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)}$$

Als Maß für die Übereinstimmung diente der konventionelle Richtigkeitsquotient R:

$$R = \frac{\Sigma|F_{beob.} - F_{ber.}|}{\Sigma|F_{beob.}|}$$

G Tabellen

Tab. 22: Spezifische Wärme von Ag_8SnS_6

Temperatur [K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}K^{-1}]
310	0.06504
320	0.06618
330	0.06169
340	0.07407
350	0.07575
360	0.07587
370	0.07984
380	0.08178
390	0.08608
420	0.09537
437	0.10728
443	0.11086
446	0.49353
448	0.36258
450	0.18625
454	0.10356
457	0.09781
480	0.08374

Tab. 23: Spezifische Wärme von Ag_8GeS_6

Temperatur[K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}·K^{-1}]
310	0.08279
320	0.08702
330	0.07918
340	0.08009
350	0.07646
360	0.08128
370	0.08897
380	0.08680
390	0.08608
445	0.08490
450	0.08648
480	0.08893
492	0.09902
494	0.12160
496	0.60342
499	0.36141
501	0.24077
503	0.12404
505	0.09082
510	0.08800

Tab. 24: Spezifische Wärme von Ag_8SiS_6

Temperatur [K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}·K^{-1}]
310	0.08327
320	0.08616
330	0.08218
340	0.08852
350	0.08275
360	0.07861
370	0.08027
380	0.08473
390	0.08379
400	0.08584
490	0.09030
503	0.11314
505	0.12316
506	0.18133
508	0.56288
510	0.43469
512	0.29407
514	0.17753
515	0.12807
516	0.09655
530	0.08964
540	0.09110

Tab. 25: Spezifische Wärme von Ag_8SnSe_6

Temperatur [K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}·K^{-1}]
310	0.06271
320	0.06480
330	0.06614
340	0.06558
348	0.08486
355	0.60838
358	0.12792
360	0.09242
370	0.06765
373	0.07130
380	0.07328
390	0.06976
420	0.06661

Tab. 26: Spezifische Wärme von Ag_8GeSe_6

Temperatur[K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}·K^{-1}]
205	0.06759
215	0.06624
225	0.06548
235	0.06839
245	0.06369
255	0.05513
267	0.06383
268	0.10713
275	0.06916
278	0.06318
290	0.06143
306	0.06290
318	0.06882
320	0.12993
322	0.28580
324	0.15410
326	0.09560
328	0.08820
330	0.08560
335	0.08480
340	0.08729
348	0.10276
355	0.10014
360	0.09466

Tab. 27: Spezifische Wärme von Ag_8SiSe_6

Temperatur[K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}·K^{-1}]
220	0.07042
225	0.07267
230	0.07065
235	0.06502
240	0.07793
245	0.07698
250	0.07121
255	0.06443
265	0.08306
270	0.07228
275	0.07409
279	0.07707
280	0.07797
282	0.27906
285	0.18967
287	0.07938
305	0.07230
308	0.07177

Tab. 28: Spezifische Wärme von Ag_8GeTe_6

Temperatur[K]	spez. Wärme c_p[cal·g^{-1}·K^{-1}]
190	0.05019
200	0.05760
210	0.05905
218	0.06428
220	0.05453
221	0.14059
223	0.12058
226	0.08280
228	0.06631
232	0.06645
238	0.06338
240	0.06239
242	0.06457
244	0.15075
246	0.11271
248	0.07708
250	0.07155
300	0.06336

Tab. 30 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von β^{V}-Ag_8GeS_6

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
615.373	2	0	1	615.551
610.113	0	2	1	610.150
565.664	1	2	1	565.902
388.905	3	2	1	388.823
374.949	2	2	2	374.981
362.486	1	4	0	362.548
321.737	4	2	1	321.580
319.427	2	4	1	319.265
312.002	1	2	3	312.064
307.643	4	0	2	307.776
304.976	0	4	2	305.075
299.831	3	4	0	300.152
298.902	1	4	2	299.061
293.965	2	2	3	293.887
284.583	4	2	2	284.559
282.745	1	3	3	282.732
280.505	5	2	0	280.552
271.061	5	2	1	271.181
269.597	3	2	3	269.577
265.836	4	4	0	265.792
264.506	0	0	4	264.516
260.891	3	4	2	261.061
257.772	4	4	1	257.783
252.445	6	0	0	252.269
247.905	5	2	2	247.856
245.844	2	5	2	246.001
243.788	4	2	3	243.859
242.175	6	1	1	242.145
239.107	6	2	0	239.003

Fortsetzung Tab. 30 :

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
236.448	2	6	0	236.480
233.125	6	2	1	233.129
222.693	1	6	2	222.799
219.535	5	2	3	219.559
218.419	3	6	1	218.439
215.609	0	4	4	215.848
207.829	3	5	3	207.734
205.126	$\bar{6}$	4	1	205.074
203.618	0	2	5	203.598
196.446	2	6	3	196.415
195.569	5	4	3	195.654
189.138	5	6	1	189.181
187.439	4	4	4	187.490

Kristallsystem: orthorhombisch

Gitterkonstanten: a = 1513.9 (6) pm
b = 1493.2 (6) pm
c = 1057.8 (4) pm

Tab. 31 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von β^{VI}-Ag_8GeS_6

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
614.316	2	0	1	614.609
375.525	2	1	2	375.684
320.821	4	1	1	321.010
320.313	2	0	3	320.347
313.100	1	1	3	313.099
307.246	4	0	2	307.305
306.318	0	2	2	306.358
300.128	1	2	2	300.221
283.896	2	2	2	283.811
279.830	5	1	0	279.755
269.941	3	1	3	269.963
265.780	4	2	0	265.872
261.565	3	2	2	261.577
257.955	4	0	3	257.985
253.716	1	2	3	253.751
251.379	6	0	0	251.249
247.560	5	1	2	247.491
246.902	1	1	4	246.850
243.765	2	2	3	243.609
243.447	0	3	1	243.426
240.277	1	3	1	240.313
237.344	2	3	0	237.364
232.477	6	1	1	232.464
229.235	3	2	3	229.110
223.722	1	3	2	223.733
219.424	5	1	3	219.466
217.328	6	1	2	217.358

Fortsetzung Tab. 31:

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
216.729	2	3	2	216.689
208.437	4	1	4	208.463
204.850	6	2	1	204.831
204.389	2	0	5	204.385
202.372	1	3	3	202.390
195.768	5	2	3	195.773
187.820	4	2	4	187.842

Kristallsystem: orthorhombisch

Gitterkonstanten: a = 1507.5 (4) pm
b = 750.3 (2) pm
c = 1061.7 (3) pm

Tab. 32: Guinier-Pulverdiagramm der hellroten, quaternären Substanz (Abschnitt B 4.5)
($CuK\alpha_1$-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

d (beob.)	I (beob.)
719.642	30
535.218	10
450.337	40
425.095	10
389.450	20
380.425	30
324.312	50
321.621	70
318.363	10
315.762	30
314.684	70
309.352	20
300.556	70
295.990	30
289.268	100
283.597	10
275.902	10
268.201	20
265.542	30
262,490	30
259.329	10

Fortsetzung Tab. 32:

d (beob.)	I (beob.)
252.175	30
247.543	30
245.552	10
240.117	40
233.670	40
231.050	40
230.397	40
225.398	60
217.852	10
215.938	40
200.254	20
199.235	10
198.451	10
193.831	20
190.297	40
186.489	40
185.687	10
184.315	10
181.299	20
178.814	10
174.527	20
172.785	20
159.138	20
146.956	20

Tab. 33: Gandolfi-Aufnahme eineshellroten, quaternären Kristalls (Abschnitt B 4.5)
(CuKα-Strahlung, unkorrigierte Intensitäten)

d (beob.)	I (beob.)
358.8	20
324.2	70
311.4	50
281.3	70
250.0	20
245.5	20
225.8	50
212.6	40
208.0	40
204.8	40
187.9	100
185.2	30
156.4	50

Tab. 34: Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_2GeS_3 sowie Vergleich der beobachteten und berechneten F-Werte

d (beob.)	h	k	l	d (ber.)	F (beob.)	F (ber.)
606.659	1	1	0	606.908	53	15
439.190	1	1	1	438.535	29	58
353.858	0	2	0	353.940	171	170
343.650	3	1	0	343.623	347	311
317.183	0	0	2	317.183	414	419
309.216	0	2	1	309.085	328	333
302.151	3	1	1	302.143	242	241
294.982	4	0	0	294.777	132	144
281.050	1	1	2	281.108	72	22
236.288	0	2	2	236.212	115	78
233.077	3	1	2	233.070	220	222
217.463	1	3	1	217.366	100	54
215.996	4	0	2	215.926	117	131
213.318	4	2	1	213.318	92	63
202.182	3	3	0	202.303	318	311
196.496	6	0	0	196.518	356	352
192.754	3	3	1	192.739	174	167
181.510	0	2	3	181.527	217	313
180.016	3	1	3	180.089	235	254
170.567	3	3	2	170.563	206	199
167.088	6	0	2	167.053	256	246
165.780	6	2	1	165.837	213	220

Kristallsystem: orthorhombisch
Gitterkonstanten: a = 1179.1 (5) pm
b = 707.9 (3) pm
c = 634.4 (3) pm

Tab. 35 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_7GeS_5I

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
618.282	1	1	1	619.005
323.324	1	1	3	323.265
309.570	2	2	2	309.503
268.069	0	0	4	268.037
245.970	1	3	3	245.968
218.842	2	4	2	218.851
206.300	1	5	1	206.335
189.584	0	4	4	189.531
181.192	1	3	5	181.226
161.636	2	2	6	161.632
154.749	4	4	4	154.751

Kristallsystem: kubisch
Gitterkonstante: a = 1072.2 (7) pm

Tab. 36: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von Ag_7GeS_5I

h	k	l	F (beob.)	F (ber.)
1	1	1	152.39	159.26
2	2	2	829.75	850.31
1	1	3	82.50	69.07
1	3	3	176.24	174.23
3	3	3	394.29	394.89
0	0	4	643.40	640.30
0	2	4	53.52	20.76
2	2	4	150.92	150.40
0	4	4	751.60	737.66
2	4	4	102.90	85.15
4	4	4	414.18	295.20
1	1	5	316.45	307.40
1	3	5	139.22	138.28
3	3	5	94.88	76.41
1	5	5	172.03	183.09
3	5	5	169.14	136.79
5	5	5	276.13	296.18
0	0	6	153.97	165.16
0	2	6	121.29	123.33
2	2	6	401.24	379.05
0	6	6	207.59	250.80
2	6	6	293.50	314.75
4	6	6	101.93	110.19
6	6	6	213.82	230.25
1	1	7	144.26	131.89
3	3	7	214.81	242.06
3	5	7	153.44	121.77
1	7	7	107.37	101.79
0	0	8	397.27	408.64
2	2	8	91.50	113.98
0	4	8	147.45	135.27
2	4	8	88.27	122.69

Fortsetzung Tab. 36:

h	k	l	F (beob.)	F (ber.)
4	4	8	346.50	339.84
0	8	8	200.54	226.55
2	8	8	121.95	126.27
1	1	9	141.87	132.42
1	3	9	115.72	134.02
1	5	9	117.28	143.57
3	5	9	109.31	67.58
5	5	9	113.87	111.43
1	7	9	113.75	84.90
0	2	10	96.96	98.04
2	2	10	163.00	160.89
0	6	10	93.96	109.77
0	4	12	137.19	147.62

Tab. 37 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_7SiS_5I

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
617.543	1	1	1	618.924
535.823	0	0	2	536.003
323.153	1	1	3	323.222
309.421	2	2	2	309.462
267.978	0	0	4	268.002
239.669	0	2	4	239.708
218.779	2	4	2	218.823
206.274	1	1	5	206.308
189.645	0	4	4	189.506
161.772	2	2	6	161.611

Kristallsystem: kubisch
Gitterkonstante: a = 1072.0 (9) pm

Tab. 38: Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_7SnS_5I

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
624.478	1	1	1	624.844
326.463	1	1	3	326.314
312.379	2	2	2	312.422
270.637	0	0	4	270.565
248.384	1	3	3	248.288
220.889	2	2	4	220.916
208.258	1	1	5	208.281
191.202	0	4	4	191.318
182.950	1	3	5	182.935
180.438	2	4	4	180.377
171.125	0	2	6	171.120
163.145	2	2	6	163.157
156.147	4	4	4	156.211
151.568	5	5	1	151.547

Kristallsystem: kubisch
Gitterkonstante: a = 1082.3 (4) pm

Tab. 39 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_7SiS_5Br

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
610.220	1	1	1	611.295
528.861	0	0	2	529.397
374.277	0	2	2	374.340
319.179	1	1	3	319.238
305.573	2	2	2	305.647
264.795	0	0	4	264.698
242.885	1	3	3	242.904
236.774	0	2	4	236.753
203.761	1	1	5	203.765
187.219	0	4	4	187.170
178.999	1	3	5	178.969

Kristallsystem: kubisch
Gitterkonstante: a = 1058.8 (7) pm

Tab. 40 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_7GeS_5Br

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
616.589	1	1	1	615.255
533.526	0	0	2	532.827
376.918	0	2	2	376.765
321.509	1	1	3	321.307
307.846	2	2	2	307.628
266.474	0	0	4	266.413
244.506	1	3	3	244.478
238.328	0	2	4	238.287
217.446	2	2	4	217.526
205.061	1	1	5	205.085
188.404	0	4	4	188.383
180.166	1	3	5	180.128
177.626	2	4	4	177.609
160.608	2	2	6	160.653
153.828	4	4	4	153.814
149.222	1	5	5	149.221
138.735	1	3	7	138.736
133.180	0	0	8	133.207
130.170	3	3	7	130.190
123.053	5	5	5	123.051
122.241	2	6	6	122.239
116.973	7	5	3	116.971

Kristallsystem: kubisch
Gitterkonstante: a = 1065.6 (7) pm

Tab. 41 : Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme von Ag_7SnS_5Br

d(beob.)	h	k	l	d(ber.)
622.692	1	1	1	622.266
325.004	1	1	3	324.968
311.123	2	2	2	311.133
269.546	0	0	4	269.449
247.296	1	3	3	247.264
220.089	2	2	4	220.004
207.369	1	1	5	207.422
190.455	0	4	4	190.529
182.194	1	3	5	182.181
179.580	0	0	6	179.633
170.420	0	2	6	170.415
162.509	2	2	6	162.484

Kristallsystem: kubisch
Gitterkonstante: a = 1077.8 (3) pm

H Literaturverzeichnis

[1] A. Weisbach, Neues Jahrb. f. Mineralogie 2, 67 (1886)

[2] C. Winkler, Chem. Ber. 19, 210 (1886)

[3] C. Winkler, J. prakt. Chem. 34, 2 (1886)

[4] V. M. Goldschmidt, Z. Krist. 45, 548 (1908)

[5] Y. E. Hiller, Zentralbl. f. Mineralogie Abt. A, 138 (1940)

[6] L. Cambi u. G. G. Monselise, Gazz. chim. ital. 66, 696 (1936); 67, 748 (1937)

[7] L. Cambi u. M. Elli, Atti. Accad. Lincei 30, 11 (1961)

[8] M. F. Potenza u. M. Elli, Atti. Accad. Lincei 30, 902 (1961)

[9] J. A. Canfield, Am. J. of Sc. 23, 20 (1907)

[10] O. Gorochov u. J. Flahaut, C. R. Acad. Sci. Paris 264, 2153 (1967)

[11] J. C. Boivin, D. Thomas u. G. Tridot, C. R. Acad. Sci. Paris C 264, 1286 (1967)

[12] O. Gorochov, Bull. Soc. Chim. France, 2263 (1968)

[13] H. Hahn, H. Schulze u. L. Sechser, Naturwiss. 52, 451 (1965)

[14] C. Pistorius u. O. Gorochov, High Temp.-High Press. 2, 31 (1970)

[15] K. H. Petzel, Diplomarbeit, München (1971)

[16] K. J. Range, Chemiker Zeitung, 95, 3 (1971)

[17] K. H. Petzel, Dissertation, München (1974)

[18] J. v. Unterrichter, Dissertation, München (1976)

[19] C. Cykes u. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. (London) A 157, 213 (1936)

[20] V. M. Goldschmidt u. C. Peters, Ges. d. wiss. Nachr., Math.-Phys.-Klasse 2, 142 (1933)

[21] W. u. J. Noddak, Freiburger wiss. Ges. 26, 3 (1937)

[22] R. Mannkopff u. C. Peters, Z. f. Physik 70, 444 (1931)

[23] F. Ahlfeld, Neues Jahrb. f. Mineralogie Abt. A, Beilageband 65, 285 (1933)

[24] F. Ahlfeld u. H. Moritz, Neues Jahrb. f. Mineralogie Abt. A, Beilageband 66, 179 (1933)

[25] R. Schwarz u. H. Giese, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 778 (1930)

[26] B. Krebs u. S. Pohl, Z. Naturforsch. 26 b, 853 (1971)

[27] B. Krebs, S. Pohl u. W. Schiwy, Z. anorg. u. allg. Chem. 393, 241 (1972)

[28] S. Pohl, W. Schiwy, N. Weinstock u. B. Krebs, Z. Naturforsch. 28 b, 565 (1973)

[29] E. M. Nanobashvili u. N. V. Pudgaradze, Iss. oblasti. Elektrokhim., Accad. Nauk. Gruz SSR 92 (1965)

[30] H. K. Henisch, Crystal Growth in Gels, the Pennsylvania State Univ. Press (1970)

[31] A. Smakula, Einkristalle, Technische Physik in Einzeldarst., Springer Verlag, 14, 148 (1962)

[32] H. Rau u. A. Rabenau, Mat. Res. Bull. 2, 609 (1967)

[33] A. Rabenau u. H. Rau, Philips techn. Rundschau 30, 69 (1969/1970)

[34] Cabri, Am. Min. 50, 795 (1965)

[35] B. Krebs u. J. Mandt, Z. Naturforsch. 32 b, 373 (1977)

[36] J. v. Unterrichter u. K. J. Range, Z. Naturforsch. 33 b, 866 (1978)

[37] G. Gandolfi, Miner. Petrogr. Acta 13, 67 (1967)

[38] J. Mandt u. B. Krebs, Z. anorg. u. allg. Chem. 420, 31 (1976)

[39] W. Pugh, J. chem. Soc., 2370 (1930)

[40] P. M. de Wolff, Acta. Cryst. 10, 590 (1957)

[41] L. Pauling, Die Natur der chem. Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1973)

[42] K. Yvon, W. Jeitschko u. E. Parthé, J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977)

[43] J. Rivet, Ann. chim. 10, 243 (1965)

[44] E. Parthé u. J. Garin, Monatsh. Chemie 102, 1197 (1971)

[45] E. Parthé, Crystallochimie d. Structures Tetraédriques, Gordon a Breach, New York (1972)

[46] A. Nagel u. K. J. Range, Z. Naturforsch. 33 b, 1461 (1978)

[47] J. Neubüser u. H. Wondratscheck, Kristall u. Technik 1, 529 (1966)

[48] J. Neubüser u. H. Wondratscheck, Tabellen der maximalen Untergruppen der Raumgruppen, Vorabdruck April 1969; Tabellen der maximalen Übergruppen der Raumgruppen, Vorabdruck Juli 1970

[49] L. S. Palatnik, Y. F. Komnik, V. M. Koshkin u. E. K. Belova, Sov. Phys. Dokl. 6, 241 (1961)

[50] J. Rivet, J. Flahaut u. P. Laruelle, C. R. Acad. Sci. Paris 257, 161 (1963)

[51] H. Hahn, W. Klingen, P. Ness u. H. Schulze, Naturwiss. 53, 18 (1966)

[52] K. Mönkemeyer, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilagebd. 22, 1 (1906)

[53] K. Corwell u. R. W. Dyson, Brit. J. Appl. Phys. 2, 305 (1969)

[54] M. J. Bürger, Kristallographie, W. de Gruyter-Verlag, Berlin (1977)

[55] W. F. Kuhs, R. Nitsche u. K. Scheunemann, Mater. Res. Bull. 11, 1115 (1976)

[56] W. F. Kuhs, R. Nitsche u. K. Scheunemann, Acta Cryst. B 34, 64 (1978)

[57] A. Nagel u. K. J. Range, Z. Naturforsch. 34 b, 360 (1979)

[58] J. S. Kasper, Theory of Alloy Phases, ASM, 264 (1956)

[59] F. C. Frank u. J. S. Kasper, Acta Cryst. 11, 184 (1958); 12, 483 (1959)

[60] A. K. Sinha, Topologically Close-packed Structures of Trans. Metal Alloys, Progr. Mater. Sci. 15, 2 (1972)

[61] N. Rysanek, P. Laruelle u. A. Katty, Acta Cryst. B 32, 692 (1976)

[62] W. Hammerl u. K. J. Range, persönliche Mitteilung

[63] A. Bubenzer, R. Nitsche u. E. Grieshaber, Acta Cryst. B 32, 2825 (1976)

[64] C. M. Perrot u. N. H. Fletcher, J. Chem. Phys. 48, 2143 (1968); 48, 2681 (1968)

[65] G. Eulenberger, 3. Europäische Kristallographentagung, Zürich, collacted abstracts (1976)

[66] K. Susa u. H. Steinfink, Inorg. Chem. 10, 1754 (1971)

[67] B. Krebs u. J. Mandt, Z. anorg. u. allg. Chem. 388, 193 (1972)

[68] E. Grieshaber, R. Nitsche u. A. Bubenzer, Mat. Res. Bull. 11, 1169 (1976)

[69] D. Schulte, Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie, Weinheim (1972)

[70] J. M. O' Neill, Analyt. Chem. 38, 1331 (1966)

[71] C. Ginnings u. G. T. Furukawa, J. Am. Chem. Soc. 75, 522 (1953)

[72] Y. Baer, G. Busch, C. Fröhlich u. E. Steigmeier, Z. Naturforsch. 17 a, 886 (1962)

[73] G. Gruber, G. Schönemann, F. Vampel u. W. Weber, Z. f. anorg. Chem. 201, 41 (1931)

[74] W. Jost u. P. Kubaschewski, Z. Phys. Chem. 60, 69 (1968)

[75] J. Nölting, Ber. d. Bunsenges. phys. Chem. 67, 172 (1963)

[76] J. A. Ketelaar, Z. phys. Chem. B 30, 53 (1935)

[77] J. A. Ketelaar, Trans. Faraday Soc. 34, 874 (1938)

[78] C. M. Perrot u. N. H. Fletcher, J. Chem. Phys. 50, 2344 (1968)

[79] A. V. Petrov, V. M. Orlov, U. K. Zaitsev u. V. A. Feigelman, Sov. Phys. Solid State 17, 2407 (1975)

[80] A. Simon, J. Appl. Cryst. 4, 138 (1971)

[81] M. E. Straumanis u. E. Aba, J. appl. Phys. 23, 330 (1952)

[82] International Tables for X-ray Cryst., The Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. I (1969), Vol. II (1967), Vol III (1968)

Lebenslauf

19.2.1947	geboren in Roggenburg als Sohn von Lucia und Josef Nagel
1953 - 1957	Besuch der Volksschule in Roggenburg
1957 - 1964	Besuch der Oberrealschule in Weißenhorn
1964 - 1967	Besuch des Math.-Naturw. Gymnasiums in Krumbach(Schwaben)
1967	Reifeprüfung
1967 - 1969	Wehrdienst
SS 1969	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Januar 1972	Diplom-Vorprüfung
Februar 1974	Diplom-Hauptprüfung
April 1974 - April 1979	Anfertigung der vorliegenden Arbeit

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545 /8791